

**PHOTOELEKTRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN REINEN
UND MIT CO BELEGTEN KUPFER- UND SILBERFILMEN**

von

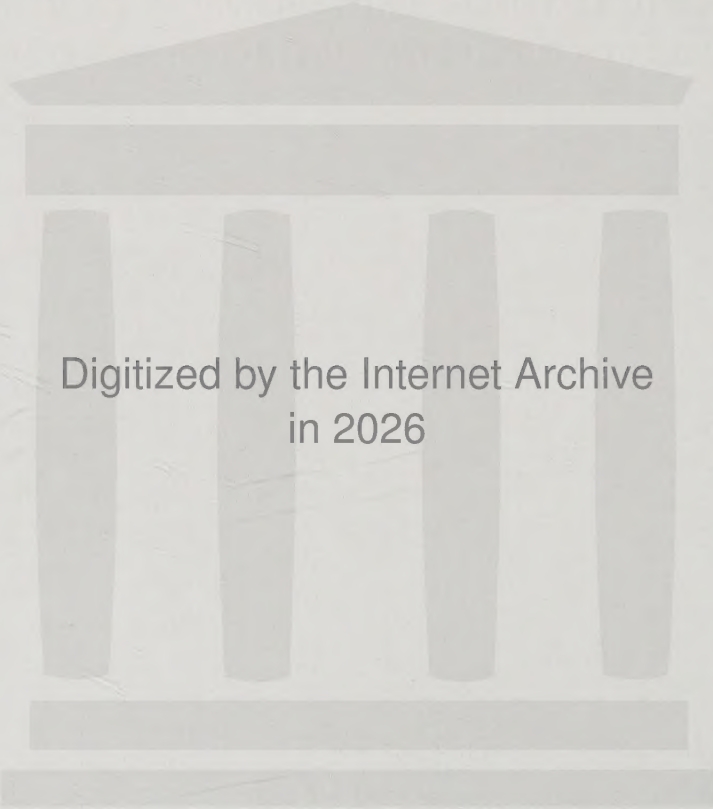
Dinker Dayal

aus

Muradnagar / Indien

1976

1977 № 20



Digitized by the Internet Archive
in 2026

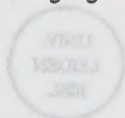
https://archive.org/details/IA41546220_0069

PHOTOELEKTRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN REINEN UND MIT CO BELEGTEN KUPFER- UND SILBERFILMEN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Dinker Dayal

aus

Muradnagar / Indien

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissen-
schaftlichen Fachbereichen der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:

30. November 1976

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. H. Pemmert

Erstberichterstatter:

Priv.-Doz. Dr. P. Wißmann

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. G. Wedler

Gedruckt

mit Unterstützung des Deutschen
Akademischen Austauschdienstes
(DAAD)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1974 bis August 1976 im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Wißmann ausgeführt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Wißmann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge bei der experimentellen Durchführung und für die vielen fruchtbaren Diskussionen bei der Deutung der Ergebnisse.

Dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. G. Wedler, danke ich für sein wohlwollendes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern des Instituts für ihre Hilfsbereitschaft und anregenden Diskussionen.

Den techn. Angestellten bin ich für ihre unermüdliche Hilfe sehr zu Dank verpflichtet.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem DAAD sehr herzlich.

Inhaltsverzeichnis:

Seite

Literaturverzeichnis	6
1. Einleitung	10
2. Versuchsanordnung	12
2.1 Die UHV-Apparatur	12
2.2 Die Meßzelle	12
2.3 Photoelektrische Meßeinrichtung	20
2.4 Elektrische Meßeinrichtung	26
2.5 Eichung des Monochromators	27
3. Versuchsdurchführung	28
3.1 Herstellung des Ultrahochvakuums	28
3.2 Aufdampfen und Tempern der Filme	28
3.3 Belegung mit Kohlenmonoxid	30
3.4 Messung der photoelektrischen Ausbeute	31
3.5 Messung des vektoriellen Photoeffektes	35
4. Diskussion der Meßergebnisse	37
4.1 Fowler-Theorie	37
4.2 Messungen an Kupferfilmen	41
4.2.1 Messungen im System Cu/Si(111)	41
4.2.2 Messungen im System Cu/Glas	49
4.2.3 CO-Adsorption	51
4.2.4 Widerstandsverhalten	65
4.3 Messungen an Silberfilmen	71
4.3.1 Messungen im System Ag/Si(111)	71
4.3.2 Messungen im System Ag/Glas	78
4.3.3 CO-Adsorption	78
4.3.4 Widerstandsverhalten	84
4.4 Vektorieller Photoeffekt	85
5. Zusammenfassung	91

Literaturverzeichnis:

1. G. Wedler "Adsorption", Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1970
2. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers und E.E. Latta,
Sol. State Comm. 17 613 (1975)
3. C.N. Berglund und W.E. Spicer, Phys. Rev. 136A 1044 (1964)
4. G.D. Mahan, Phys. Rev. B 2 4334 (1970)
5. I.C. Tracy, J. Chem. Phys. 36 2748 (1972)
6. N.E. Christensen, Phys. Stat. Sol. B 54 551 (1972)
7. I.G. Endriz, Phys. Rev. B 7 3464 (1973)
8. W.L. Schaich, Phys. Stat. Sol. B 66 527 (1974)
9. H. Kock, Dissertation TU Hannover (1967)
10. W. Wohlleben, persönliche Mitteilung
11. G. Wedler und W. Wiebauer, Thin Solid Films 28 65 (1975)
12. J. Pritchard, J.Vac.Sci. Technol. 9 895 (1971)
13. P.O. Gartland, S. Berge and B. Slagsvold,
Phys. Rev. Lett. 30 916 (1973)
14. H. Geiger, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1975
15. R. Suhrmann und H. Simon "Der lichtelektrische Effekt und
seine Anwendungen" 2. Aufl. Springer Verlag Berlin, 1958
16. W. Fischer, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1976
17. J. Feder, P. Rudolf und P. Wißmann, Thin Solid Films 36 183 (1976)
18. P. Rudolf, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1976
19. H. Mayer und H. Thomas, Z. Phys. 147 419 (1957)

20. G.B. Irani, T. Huen und F. Wooten, J. Opt. Soc. Am. 61 128 (1971)
21. H. Ehrenreich und H.R. Phillip, Phys. Rev. 128 1622 (1972)
22. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen Bd. II Teil 6,
Springer Verlag Berlin 1959
23. R. Escherich, Zulassungsarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1975
24. D. Dayal, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1974
25. G. Wedler, C. Wölfig und P. Wißmann, Surface Sci. 24 302 (1971)
26. C. Wölfig, Dissertation, TH Hannover 1967
27. F. Rössler, Ann. Phys. 34 (5) 1 (1939)
28. G. Iwantscheff, "Das Dithizon und seine Anwendungen in der
Mikro- und Spurenanalyse 2. Aufl., Verlag. Chemie Weinheim/Bergstr.
1972
29. C. Wölfig, unveröffentlicht
30. R.H. Fowler, Phys. Rev. 38 45 (1931)
31. H. Thomas, Z. Phys. 147 (1957)
32. R. Suhrmann, D. Kern und G. Wedler,
Z. phys. Chem. 36 165 (1963)
33. F.G. Allen und G.W. Gobeli, Phys. Rev. 127 150 (1962)
34. R.M. Broudy, Phys. Rev. B 3 3641 (1971)
35. P.O. Gartland, S. Berge und B. Slagsvold,
Phys. Rev. Lett. 28 738 (1972)
36. K. Besocke und H. Wagner, Phys. Rev. B (USA) 8 597 (1973)
37. P. Kühler, Z. angew. Physik 21 191 (1966)

38. R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler,
Z. phys. Chemie 29 305 (1961)
39. I.C. Revière in M. Green (Hrsg): Solid State Surface Science
Band 1, Marcel Dekker Verlag New York, 1969
40. E.W.I. Mitchell und I.W. Mitchell, Proc. Roy. Soc. (London)
A 210 70 (1951)
41. D.F. Klemperer in J.R. Anderson (Hrsg): Chemisorption and Reactions
on Metallic Films, Vol. 1, Academic Press London, 1971
42. H. Geiger, unveröffentlicht
43. J. Topping, Proc. Roy. Soc. (London) A 114 67 (1927)
44. C.D. Schmidt and R. Gomer, J. chem. Phys. 45 1605 (1966)
45. M. Ritter, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1976
46. J. Prichard, T. Catterick und R.K. Gupta,
Surface Sci, 53 1 (1975)
47. J. Müller, Surface Sci. 42 525 (1974)
48. A.M. Bradshaw und J. Pritchard, Proc. Roy. Soc. (London)
A 316 169 (1970)
49. H. Papp und J. Pritchard, Surface.Sci. 53 371 (1975)
50. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers und E.E. Latta,
Solid State Com. 17 613 (1975)
51. G. Doyen und G. Ertl, Surface Sci. 43 197 (1974)
52. P. Wißmann in G. Höhler (ed): Springer Tracts in Modern
Physics Band 77 (1975)

53. E.H. Sondheim, Adv. Physics 1 1 (1952)
54. K.L. Chopra, "Thin Film Phenomena", Mc Graw Hill
New York 1969, S. 369
55. N.E. Christensen, Phys. stat. sol (b) 54 551 (1972)
56. W. Fischer und P. Wißmann, Z. Naturforsch. 31a 190 (1976)
57. K. Spiegel, Surface Sci. 7 125 (1967)
58. K. Albien, Dissertation TU Hannover 1963
59. B.E. Nieuwenhuys, R. Bouwman und W.M.H. Sachtler,
Thin Solid Films 21 51 (1974)
60. G.Mc. Elhiney, H. Papp und J. Pritchard,
Surface Sci. 54 617 (1976)
61. P.O. Nilsson und D.E. Eastman, Physica Scripta 8 113 (1973)
62. K. Mitchel, Proc. Roy. Soc. (London) A 146 442 (1934)
63. R.E.B. Makinson, Proc. Roy. Soc. (London) A 162 367 (1937)
64. M.J. Buckinham Phys. Rev. 80 704 (1950)
65. H. Ives, Astrophysics J. 60 209 (1924)
66. H.Y. Fan, Phys. Rev. 68 43 (1945)
67. D.W. Juenker, J.P. Waldron und R.J. Jaccodine,
J. opt. Soc. Am. 54 216 (1964)
68. S.A. Flodström, G.V. Hansson, S.B.M. Hagström und
I.G. Endriz, Surface Sci. 53 156 (1975)

1. Einleitung:

Die Adsorption von Gasen an Metalloberflächen, die beim Ablauf heterogen-katalytischer Reaktionen als wichtiger Teilschritt anzusehen ist, wurde gerade in den letzten Jahrzehnten bei fortschreitender Verbesserung der Vakuumtechnik sehr intensiv studiert /1/. Dennoch sind viele Fragen offengeblieben. So weiß man im allgemeinen nicht, inwieweit die elektronische Wechselwirkung der Gase mit dem Metall durch dessen Bandstruktur im Inneren bestimmt wird oder ob oberflächenspezifische Aspekte zu berücksichtigen sind /2/. Über dieses Problem sind zahlreiche Arbeiten, besonders an Kupfer- und Silberadsorbentien durchgeführt worden, da über die Bandstruktur dieser Metalle besonders viele Informationen experimenteller und theoretischer Art vorliegen /2-8/. Als Untersuchungsmethode eignen sich besonders photoelektrische Messungen, da diese unmittelbaren Aufschluß sowohl über die Bandstruktur im Inneren und an der Oberfläche des Metalls als auch über die Art der Adsorptionsbindung liefern.

Besonders empfehlenswert ist es, solche photoelektrischen Messungen an dünnen, im Ultrahochvakuum aufgedampften Metallfilmen durchzuführen. Man hat dabei neben den sehr sauberen Oberflächen den weiteren Vorteil, daß die Ergebnisse direkt zu elektrischen Messungen wie der Bestimmung des Filmwiderstandes /9/, der Thermokraft /10/ und des Halleffektes /11/ in Beziehung gesetzt werden können. Außerdem hat man gegenüber der Verwendung kompakter Einkristalle /5,12,13/ die Möglichkeit, die Rauigkeit der Oberfläche durch Wahl geeigneter Aufdampfparameter systematisch zu variieren.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die photoelektrischen Eigenschaften reiner und mit CO belegter Kupfer- und Silberfilme

an solchen Aufdampfschichten zu studieren. Als Adsorbentien dienen Filme, die entweder auf Glasträger oder auf Si (111)-Träger aufgedampft werden. Letzeres Herstellungsverfahren hat den Vorteil, daß durch eine entsprechende Glühbehandlung des Siliziumträgers vor dem Aufdampfen reine (111)-Oberflächen mit sehr geringem Störungsgrad erzeugt werden können /14/. Die photoelektrischen Daten werden mit Hilfe der Fowler-Theorie /15/ ausgewertet, wobei Aussagen über das Austrittspotential und die Mengenkonzstante erhalten werden. Weiterhin wird die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes in definierter Weise geändert, um Aussagen über Anisotropien des Photoeffekts zu erhalten.

Durch gleichzeitige Widerstandsmessungen sollte der Anschluß zu parallel laufenden Arbeiten über die strukturellen /15/ und elektrischen Eigenschaften /16/ solcher Filme gewährleistet werden. Einige Filme wurden nach Beendigung der Messungen auch direkt einer Röntgen-Strukturanalyse unterzogen.

2. Versuchsanordnung:

2.1 Die UHV-Apparatur

Abb. 1 zeigt schematisch die verwendete Ultrahochvakuum-apparatur. Kernstück ist eine 30 l/sec-Getterpumpe der Fa. Varian (P_3). Diese kann mit Hilfe des Ventils V_4 von der übrigen Apparatur abgesperrt werden. Eine Doppelkreuzverbindung liefert den Anschluß sowohl zum Vorvakuumteil als auch zum Meßteil. Dieser ist aus Duran-50-Glas gefertigt und kann über das Kugelschliff-ventil K_1 vom Pumpstand abgetrennt werden. Das Ventil K_1 besteht aus zwei sehr gut eingepaßten Kugelschliffen, die von außen magnetisch betätigt werden können. Auf diese Weise lassen sich Druckunterschiede von mehr als vier Zehnerpotenzen abdichten.

Im Meßteil ist eine Ionisationsmanometerröhre I (IM 50 der Fa. Leybold) in unmittelbarer Nähe der Meßzelle Z angebracht. An einem Rechen R sind 12 Ampullen angeschmolzen, die zuvor an einem gesonderten Pumpstand mit einer bestimmten Menge Kohlenmonoxid gefüllt worden waren. Über Zertrümmerungsventile kann das Gas in die Meßzelle geleitet werden, wobei das Ventil K_1 geschlossen bleibt. Der Pumpstand entspricht in seinem Aufbau weitgehend früher benutzten Anordnungen /18/. Ohne Schwierigkeiten lassen sich damit Drucke im 10^{-10} Torr-Bereich erzielen.

2.2 Die Meßzelle

Die Meßzelle soll photoelektrische Messungen an den Filmen bei gleichzeitiger Widerstandsmessung ermöglichen. Um den verschiedenen Anforderungen an Meßtemperatur und Trägerbeschaffenheit zu

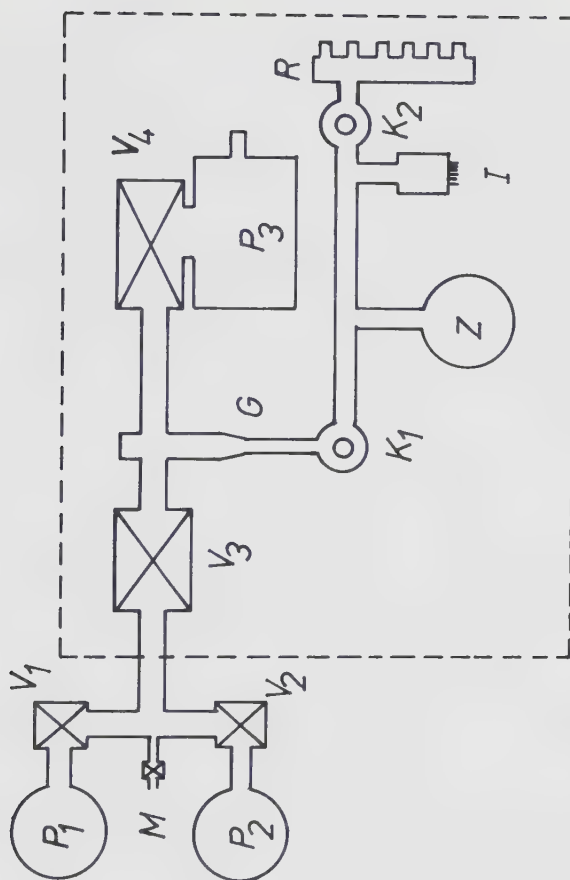


Abb.1) Ultrahochvakuumapparatur (schematisch). Bezeichnungen siehe Text.

genügen, wird mit drei verschiedenen Anordnungen gemessen.

Abb. 2 zeigt zunächst Anordnung I. An die Meßzelle aus Duranglas ist mit Hilfe von Übergangsgläsern ein UV-durchlässiges Quarzfenster QF angeschmolzen. Durch dieses Fenster fällt das Licht unter einem Winkel von etwa 70° auf den Filmträger FT, der aus optisch plan geschliffenem Wolfram-Einschmelzglas besteht. Zur Kontaktierung enthält der Träger vier eingeschmolzene und angeschliffene Wolframstäbe W. Über den Stützen ES kann flüssiger Stickstoff eingefüllt und der Träger auf diese Weise gekühlt werden. Am Quetschfuß Q_1 befinden sich zwei beglaste Wolframsteher, an die die Aufdampfwendel angepunktet ist. Diese besteht aus 0,3 mm starkem Wolframdraht, der wahlweise mit Reitern aus spektralreinem Kupfer- oder Silberdraht bestückt werden kann. Das Abdampfen erfolgt dann durch direkte Stromheizung. Gleichzeitig dient die Wolframwendel als Anode, mit der die Photoelektronen abgesaugt werden. Um den Film nach dem Belüften herauszulösen, wird die Zelle an der Stelle A aufgesprengt.

Eine vergrößerte Seitenansicht des Glasträgers ist zusätzlich in Abb. 2 dargestellt. Die angeschliffenen Wolframstifte W_1 und W_4 dienen als Stromzuführungen, die Stifte W_2 und W_3 als Abgriff für die Kompensationsspannung. Gleichzeitig dient W_2 als Halterung für ein Pt-Rh-Thermoelement zur Temperaturmessung.

Neben den Glasträgern wurden auch Si(111)-Träger verwendet. Dabei war zu berücksichtigen, daß die Träger einerseits bei sehr hohen Temperaturen ausgeheizt werden müssen /14/ und andererseits

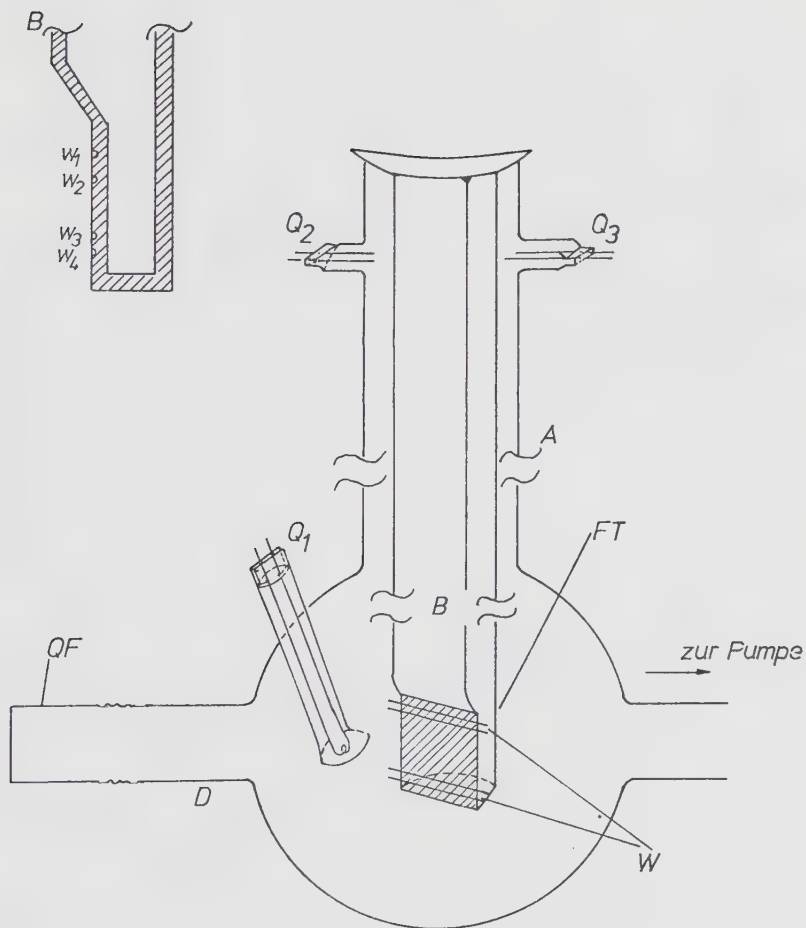


Abb.2) Meßzelle (Anordnung I) . Bezeichnungen siehe Text.

die Adsorption mit Kohlenmonoxid nur bei 77 K durchgeführt werden kann /1/. Die thermischen Anforderungen an die Träger sind also außerordentlich groß, was sich besonders in Schwierigkeiten bei der Kontaktierung der Träger für die Widerstandsmessung äußert. In der vorliegenden Arbeit wurden je nach Versuchsbedingungen die folgenden beiden Anordnungen gewählt. Die eine - Anordnung II - ist in Abb. 3 skizziert. Dabei wird gegenüber der Anordnung I lediglich die neue Filmträgerhalterung an der Stelle B angeschmolzen, allerdings so, daß senkrechter Lichteinfall gewährleistet ist. Die Halterung besteht aus einem kühlbaren Rohrstück, auf das zwei Schellen S aus 0,2 mm starkem Molybdänblech aufgeschraubt sind. Die Schellen besitzen sowohl Anschlüsse für die Stromzuführung $Z_{1,4}$ (Platindraht 0,8 mm $\emptyset$) als auch zwei Backen, in die der Siliziumkristall eingespannt werden kann. In dieser Anordnung erfolgt das Kühlen des Trägers FT durch Einfüllen von Stickstoff, das Ausheizen des Trägers durch direkte Stromheizung. Um eine ausreichende Kühlung zu gewährleisten, müssen die Molybdänbacken dicht auf dem Glasrohr aufliegen. Damit ist jedoch der Nachteil verbunden, daß die Heizleistung nicht beliebig erhöht werden kann, da sonst die thermische Belastung der Glaswände zu extrem würde. Damit die Schellen bei zunehmender Heiztemperatur nicht abrutschen, ist ihre Lage mit Hilfe von vier Glasstiften G fixiert.

Der Filmträger besteht aus einem Si(111)-Einkristall (Fa. Wacker - Burghausen, Abmessungen 20x10x1 mm). Auf Grund einer geringen Bordotierung reicht die Leitfähigkeit aus, um den Träger mittels direkter Stromheizung auf ca. 1 100 K zu erhitzen. (Die

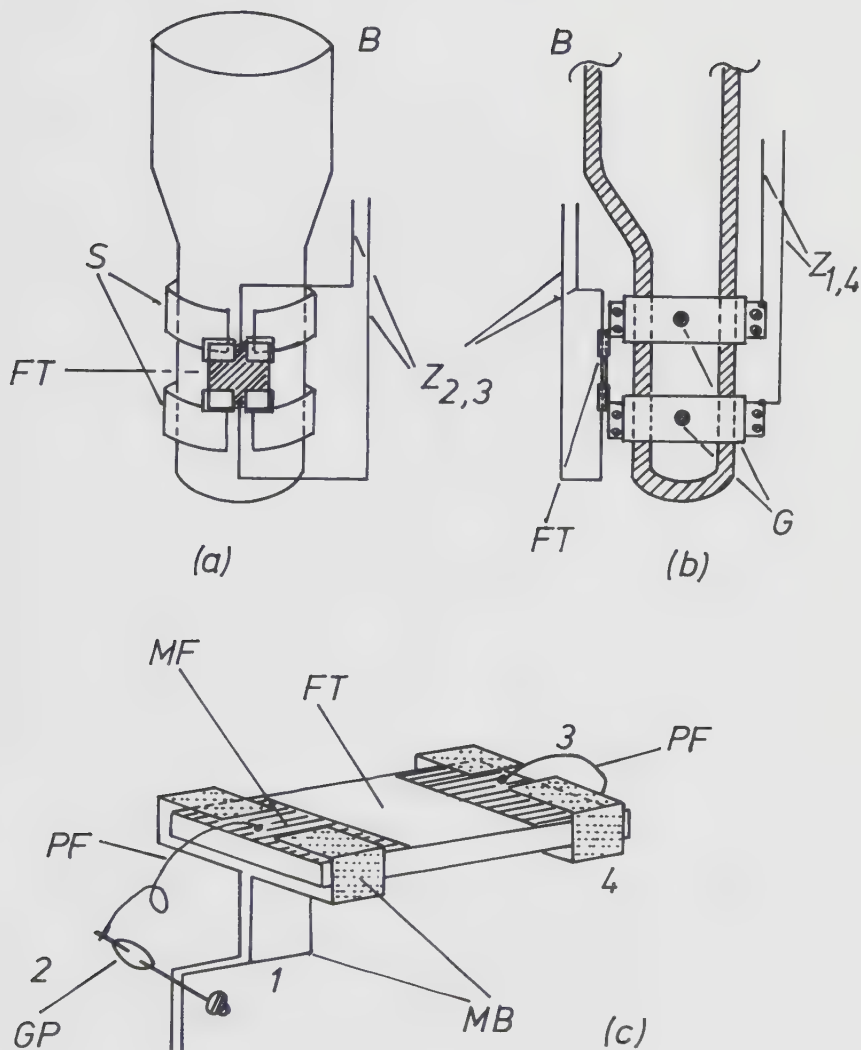


Abb.3) Silizium-(111)-Träger in der Anordnung II. (a) Aufsicht.
(b) Seitensicht. (c) Detailzeichnung der Kontakte.

Temperaturen werden in diesem Fall mit einem Pyrometer gemessen). Andererseits ist der Träger aber noch so hochohmig ($\rho > 500 \Omega\text{cm}$), daß der Film nicht kurzgeschlossen wird. Vor dem Einsetzen in die Vakuumapparatur werden die Siliziumkristalle zunächst mit einem Gemisch aus Salpetersäure, Essigsäure und Flußsäure chemisch poliert, bis die Oberfläche metallisch reflektiert. Dann werden in einer getrennten Aufdampfapparatur über eine Maske zunächst zwei Molybdänkontaktschichten MF von etwa 2μ Dicke aufgedampft. Die Kontaktierung dieser Schichten (in Abb. 3c gestrichelt gekennzeichnet) erfolgt über aufgedruckte Molybdänbleche 1 und 4, die gleichzeitig als Zuführung für den Heizstrom dienen. Die Kompensationsspannung wird über zwei Platinfedern PF zugeführt. Mit dieser Anordnung läßt sich an den gleichen Filmen sowohl das photoelektrische Verhalten als auch der Filmwiderstand untersuchen.

Ein gewisser Nachteil der Anordnung ist darin zu sehen, daß eine bestimmte Maximaltemperatur ($\sim 1\ 100\text{ K}$) beim Glühen nicht überschritten werden kann, ohne eine Überhitzung des Glasrohres zu riskieren. Deshalb werden die Messungen an den extrem hochgeglühten Trägern mit einer etwas abgewandelten Anordnung III durchgeführt. Diese Anordnung, die in Abb. 4 dargestellt ist, ermöglicht ein Glühen des Siliziumträgers bis zu Temperaturen von $1\ 500\text{ K}$. Bei diesen hohen Temperaturen wird die Molybdänkontaktschicht allerdings thermisch so belastet, daß sie teilweise abblättert. Da hierdurch der Geometriefaktor der Anordnung nicht mehr eindeutig definiert ist, wird in diesem Fall auf Widerstands-

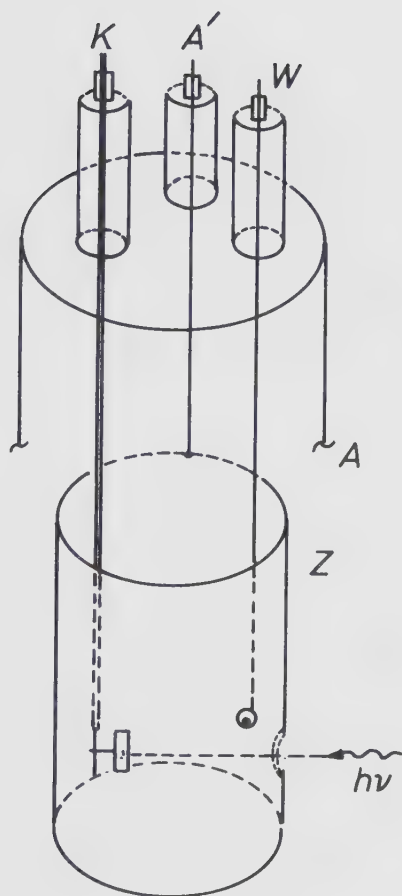


Abb.4) Si-Träger in der Anordnung III.

messungen verzichtet. Auch ist eine Kühlvorrichtung nicht vorgesehen, es können also nur die photoelektrischen Daten an un-
belegten Filmen bestimmt werden. Um einerseits den Abstand
Wendel/Filmträger klein zu halten (zur Erzeugung dicker Schichten)
und andererseits ein Bedampfen des Quarzfensters auszuschließen,
wurde der Aufdampfteil mit einem Edelstahlzylinder Z umgeben,
der für den Lichteintritt eine entsprechende Öffnung aufweist.
Der gesamte in Abb. 4 gezeigte Einsatz mit Wenzelzuführung W und
Anschlüssen für Photokathode K und Anode A' wird dann an der
Stelle A in die Zelle aus Abb. 2 eingeschmolzen.

2.3 Photoelektrische Meßeinrichtung

Gemessen wird einerseits die auf den Film auftreffende
Lichtintensität und andererseits der Photoelektronenstrom (im
Sättigungsbereich). Durch Division beider Größen läßt sich formal
eine relative photoelektrische Ausbeute I_r angeben. Diese ist
jedoch auf das auftreffende Lichtquant bezogen und nicht, wie
in der Literatur üblich, auf das absorbierte Lichtquant /15,19/.
Die absolute Ausbeute I_a läßt sich im Prinzip aus I_r berechnen,
wenn die Filme hinreichend dick sind, so daß kein Licht durch
den Film hindurchtreten kann, und wenn die reflektierte Licht-
intensität bekannt ist. Während die erste Bedingung bei den in
der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichtdicken in vielen
Fällen gut erfüllt ist, führt die zweite Bedingung zu erheblichen
Schwierigkeiten. Zwar sind die Reflexionskoeffizienten bei senk-

rechtem Einfall von verschiedenen Autoren in dem hier interessierenden Wellenlängenbereich /20-22/ gemessen worden, doch ist eine Verwendung dieser Werte wegen der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten Proben problematisch. Außerdem wäre im Fall der Glasträger eine Umrechnung der Werte auf den Einfallswinkel von etwa 70° erforderlich, was nur für exakt plan ausgerichtete Filmoberflächen möglich ist. Man weiß aber, daß die hier verwendeten Metallfilme erhebliche Rauigkeiten aufweisen /23,24/. Wegen der genannten Schwierigkeiten wird im folgenden auf eine Berechnung der absoluten Quantenausbeute verzichtet, es werden stets nur relative photoelektrische Ausbeuten angegeben.

Der Strahlengang ist in Abb. 5 dargestellt. Als Lichtquelle L dient ein Quecksilber-Hochdruck-Brenner (Typ St 75 der Fa. Original-Hanau Quarzlampen GmbH), der sich durch eine besonders hohe Intensität der ausgestrahlten UV-Linien auszeichnet. Das Licht wird über zwei Hohlspiegel S auf den Eintrittsspalt des Leiss-Monochromators M fokussiert. Der austretende Lichtstrahl wird über einen genau arretierbaren Metallspiegel S_3 entweder in die Meßzelle MZ oder in die Vergleichszelle VZ geleitet.

Als Vergleichszellen dienen zwei bereits in vielen früheren Arbeiten mit Erfolg verwendete gealterte Photozellen mit thorierter Wolframkathode. Diese sind von Wölfig (Zelle I) und Kock (Zelle II) sorgfältig gegen eine Thermosäule geeicht worden /25,9/. Die Photoempfindlichkeit beider Zellen wurde noch einmal

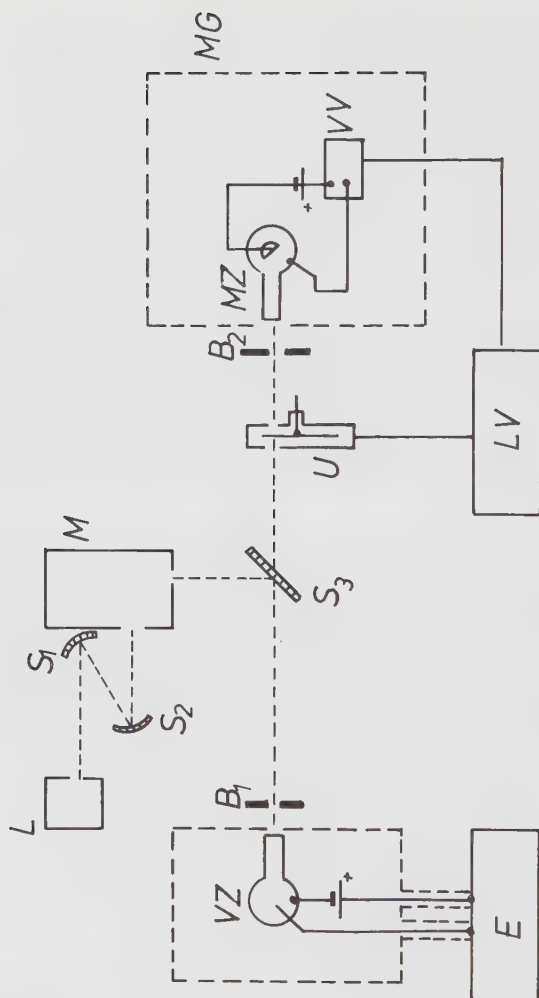


Abb. 5) Strahlengang (schematisch).

nachgeprüft, indem beide gegenseitig verglichen wurden. Es ergab sich sehr gute Übereinstimmung. (Die von Wölfling /26/ angegebene spektrale Empfindlichkeit ist noch einmal in Abb. 6 dargestellt). Zu Abschirmungszwecken war die Vergleichszelle und eine Anodenbatterie gemeinsam in einem Metallkasten angeordnet. Die Strommessung erfolgte mit einem Digital-Elektrometer E der Fa. Keithley (Typ 616).

Ursprünglich war geplant worden, die Vergleichszellen durch einen SEV (Typ 1 P 28 der Fa. RCA) zu ersetzen. Eine Überprüfung der von der Fa. angegebenen absoluten Empfindlichkeit mit Hilfe eines UV-Standard-Strahlers führte jedoch zu Diskrepanzen. Offensichtlich reicht die Genauigkeit der Firmeneichung für die hier gestellten Anforderungen nicht aus.

Der auf den Film auftreffende Lichtstrahl wird zur Erhöhung der Meßgenauigkeit mit einem über einen Synchronmotor betriebenen Chopper U periodisch unterbrochen ($f = 12,4$ Hz). Über eine zusätzlich eingebaute Lichtschranke wird ein periodisches Signal gleicher Frequenz erzeugt und auf den Referenzeingang eines Lock-in-Verstärkers LV gegeben (PAR Typ 124 A). Zum Absaugen der Photoelektronen dient eine Anodenbatterie, die fest auf den Wert 90 V eingestellt ist. In Vorversuchen war sichergestellt worden, daß bei dieser Spannung der Sättigungsbereich der Kennlinie erreicht wird (Abb. 7). Das Nutzsignal wird unmittelbar hinter der Meßzelle zunächst in einen besonders stromempfindlichen Vorverstärker VV gegeben, wobei gemäß Abb. 5 Vorverstärker und Batterie in einem Metallgehäuse MG angeordnet sind, um den Verstärkereingang gegen

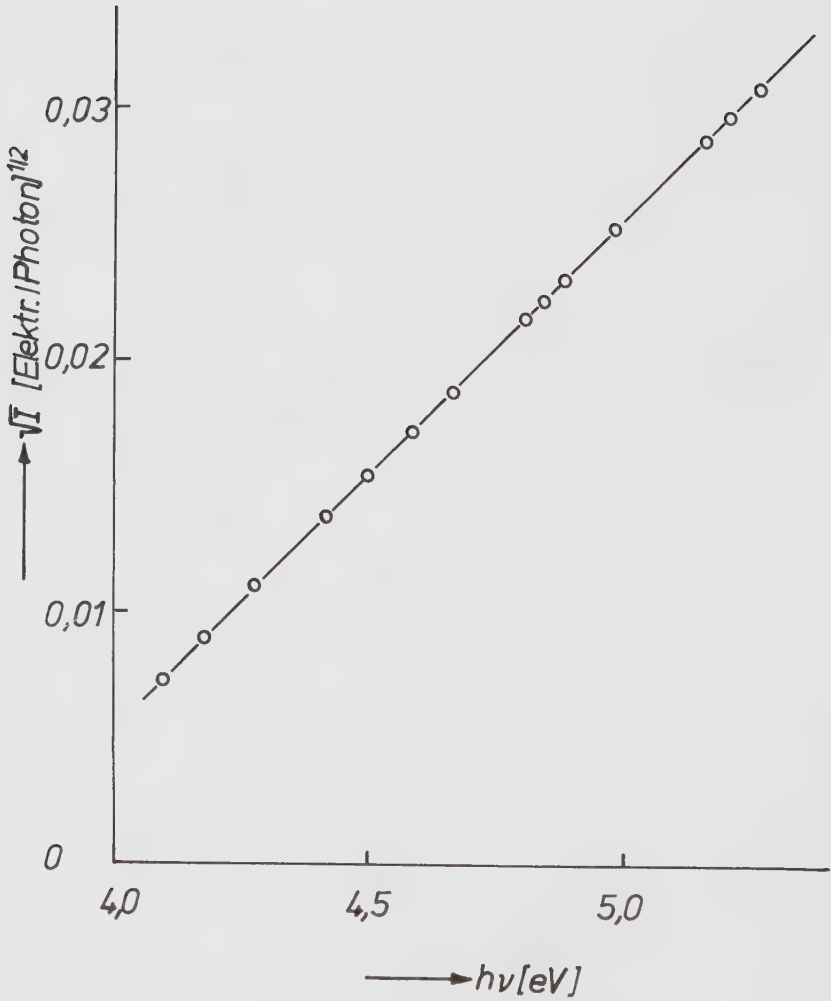


Abb.6) Eichgerade für Vergleichszelle (nach Wölfig/26/).

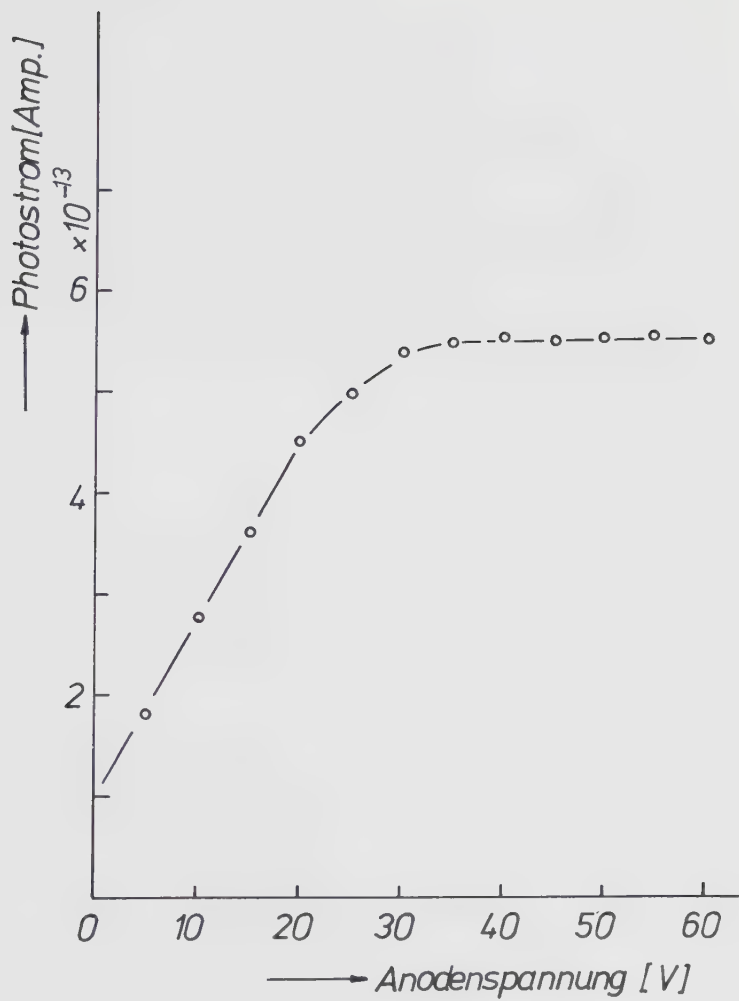


Abb.7) Spannungsabhängigkeit des Photostroms.

elektrische Störsignale weitgehend abzuschirmen. Diese Anordnung ist so empfindlich, daß noch Photoströme von 1×10^{-16} Amp nachgewiesen werden können. Das gilt allerdings nur für bei Raumtemperatur durchgeführte Versuche. Bei 77 K beobachtet man eine Zunahme der Störströme um etwa zwei Zehnerpotenzen, so daß nur noch Messungen bis 1×10^{-14} Amp ausgewertet werden können. Vermutlich reicht die Kondensation von Wasserdampf aus der Atmosphäre aus, um die Isolationseigenschaften der Glaszelle merklich zu beeinträchtigen und so Kriechströme zu erzeugen.

2.4 Elektrische Meßeinrichtung

Die Widerstandsmessung erfolgt nach einer einfachen Kompensationsmethode. Sowohl in Anordnung I (Abb. 2) als auch in Anordnung II (Abb. 3) wird über die Kontakte 1 und 4 ein Strom durch den Film geschickt. Als Stromquelle dient ein hochstabilisiertes Netzgerät der Fa. Burster (Typ Mikromat) mit einer Schwankungsbreite kleiner als 0,1 %. Der Strom wurde auf sehr kleine Ströme (10 - 100 μ A) eingeregelt, um ein unkontrollierbares Aufheizen der Filme auszuschließen. Die Kompensationsspannung wird über die Anschlüsse 2 und 3 zugeführt und mit einem hochohmigen Digitalvoltmeter der Fa. Yokogawa Instr. gemessen. Um ein mögliches Auftreten von Thermospannungen zu identifizieren, wurde die Stromrichtung bei jeder Messung mehrfach umgepolt.

2.5 Eichung des Monochromators

Bei der Eichung des Monochromators wird als Lampe ein UV-Standardstrahler der Fa. Osram verwendet /27/. Die mit der Vergleichszelle gemessenen relativen Intensitäten der verschiedenen Quecksilberlinien können durch Vergleich mit dem von der Firma mitgelieferten Frequenzspektrum eindeutig zugeordnet werden. Auf diese Weise läßt sich die Eichkurve für die Trommelstellung des Monochromators in Abhängigkeit von der Wellenlänge für den untersuchten Wellenlängenbereich zwischen 220 nm und 360 nm leicht ermitteln. Im Verlauf der Messungen wurde diese Eichung mehrfach wiederholt.

3. Versuchsdurchführung

3.1 Herstellung des Ultrahochvakuums

Zur Erzeugung des Vorvakuums dienen die beiden Adsorptionspumpen P_1 und P_2 (Abb. 1). Nach Einkühlen der Pumpen und 15-minütigem Abpumpen wird das Ventil V_3 geschlossen und die Vac-Ionpumpe (30 l/sec) gestartet. Nach dem Absinken des Drucks, der über den Pumpenstrom abgeschätzt werden kann, auf Werte unterhalb $5 \cdot 10^{-7}$ Torr wird die Heizung eingeschaltet und der gesamte UHV-Teil (in Abb. 1 gestrichelt angedeutet) über mehrere Stunden hinweg bei ca. 250°C ausgeheizt. Bei der Meßzelle wird durch einen Zusatzofen eine etwas höhere Temperatur eingestellt (ca. 350°C). Nach dem Abschalten der Heizung erfolgt ein Glühen der Ionisationsmanometerröhre sowie der Wendel und des Siliziumkristalls. Nach mehreren Ausheizzyklen läßt sich auf diese Weise ein Enddruck von ca. $5 \cdot 10^{-10}$ Torr erreichen. Dieser bleibt über mehr als 12 Stunden praktisch unverändert, wenn die Pumpe mittels des Ventils K_1 vom Meßteil abgetrennt wird.

3.2 Aufdampfen und Tempern der Filme

Die Wendel, von der der zu untersuchende Film abgedampft wird, besteht aus 3 Windungen eines 30 mm langen und 0,3 mm starken Wolframdrahtes. Sie ist gemäß Abb. 2 an zwei Wolframsteher eines zweipoligen Quetschfußes Q_1 angepunktet. Zur Reinigung der Wendel wird der Quetschfuß zunächst an einen separaten Kolben angeschmolzen und die Wendel mehrfach im UHV bei Stromstärken von

10 Amp geglüht. Anschließend wird das aufzudampfende spektral-reine Kupfer bzw. Silber (MRC, München) im Form kleiner Drahtbügel auf die gereinigte Wolframwendel aufgesetzt und die Wendel so lange aufgeheizt, bis der Drahtbügel zu einem kleinen Tropfen zusammenschmilzt und ein merklicher Vorfilm abdampft. Anschließend wird der Quetschfuß mit der Wendel aus dem Kolben herausgesprengt und in die Meßzelle eingesetzt. Vor dem eigentlichen Aufdampfen des Films erfolgt nochmals ein Hochheizen der Wendel auf Temperaturen dicht unterhalb der Verdampfungstemperatur und mehrstündiges Glühen, um die beim Belüften entstandene Oxidschicht zu entfernen.

Für den Glasträger der Anordnung I war zur Reinigung ein normales Ausheizen über mehrere Stunden bei 350°C ausreichend. Dagegen wies die Oberfläche der verwendeten Si(111)-Einkristalloberfläche nach einer solchen Temperaturbehandlung noch erhebliche Verunreinigungen von Sauerstoff und Kohlenstoff auf, wie eine Auger-Elektronen-Analyse von Geiger /14/ ergab. Danach muß, um mit sauerstofffreien Oberflächen arbeiten zu können, der Kristall bei Temperaturen oberhalb $1\ 100\text{ K}$ geglüht werden. Selbst bei derart hohen Temperaturen kann der Kohlenstoff nur teilweise von der Oberfläche entfernt werden /14/. Die Einstellung der Glüh-temperatur erfolgte über den Heizstrom, die Temperaturmessung über ein Pyrometer.

Nach dem Ausheizen des Trägers und anschließendem Abkühlen auf Zimmertemperatur beginnt dann das eigentliche Aufdampfen des Films bis zur gewünschten Dicke. Die Aufdampfgeschwindigkeit betrug stets ca. $15\ \frac{\text{\AA}}{\text{min}}$. Während des Aufdampfens ließ sich die

ungefähre Schichtdicke aus den Widerstandsmessungen abschätzen, die genaue Dicke wurde dann nach Beendigung der Messung und Belüften der Apparatur bestimmt, indem man die Kupfer- bzw. Silberfilme in verdünnter Salpetersäure löst und die gelöste Menge colorimetrisch durch Bildung von Dithizonkomplexen /28/ ermittelt. Da die vom Film bedeckte Fläche auf ca. 5 % genau ausgemessen werden kann und die Analysengenauigkeit ebenfalls etwa 5 % beträgt, liegt die Genauigkeit der Schichtdickenangabe bei etwa 10 %. Um den Anschluß an frühere Messungen von Kock /9/ und Wiebauer /11/ zu erhalten, wurden die Kupferfilme nach Beendigung des Aufdampfens eine Stunde bei ca. 50⁰ C getempert. Da die Silberfilme besonders stark zur Koagulation neigen, wurde dort auf eine entsprechende Temperaturbehandlung verzichtet.

3.3 Belegung mit Kohlenmonoxid

Da sowohl Kupfer als auch Silber das Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur nicht adsorbieren, wurden die Filme mit Hilfe der Kühlvorrichtungen der Anordnung I bzw. II abgekühlt. Die Temperatur auf dem Glasträger bzw. Siliziumeinkristall wurde mit Hilfe eines Thermoelementes (Pt/Pt-Rh) direkt gemessen. Sie betrug 90 K, wenn in den Einfüllstutzen (vgl. Abb. 2) flüssiger Stickstoff eingefüllt wurde. Die Gaszugaben erfolgten über Zertrümmerungsventile aus Ampullen, die zuvor an einem getrennten UHV-Pumpstand mit einer definierten Menge von chemisch reinem CO gefüllt worden waren. Auf diese Weise ließ sich der Film schrittweise mit Gas

belegen, wenn gleichzeitig der Pumpenteil mit Hilfe des in Abb. 1 eingezeichneten Kugelschliffventils K_3 abgetrennt war.

Der Gleichgewichtsdruck ließ sich über das eingebaute Ionisationsmanometer verfolgen. Allerdings wurde in vielen Fällen das exakte Erreichen des Gleichgewichtsdrucks aus Zeitgründen nicht abgewartet, da die Pumpwirkung der Röhre zu einem längeren (sehr langsamen) Druckabfall führt. Änderungen des Photostroms und des elektrischen Widerstandes erreichten in jedem Fall innerhalb einiger Sekunden ihren Endwert (Abb. 8).

3.4 Messung der photoelektrischen Ausbeute

Die Abbildung 9 gibt schematisch die elektrischen Anschlüsse für die Photozelle und die erforderlichen Abschirmungen wieder. Die Photozelle MZ ist außen mit einer Schicht Hydrokollag bestrichen (mit Ausnahme des Quarzfensters), um eine zusätzliche Abschirmung gegen äußere elektrische Störungen zu gewährleisten. Der Metallkasten MG und alle elektrischen Verbindungskabel sind so verlegt, daß mechanische Schwingungen nach Möglichkeit vermieden werden. Die BNC-Kabel sind so kurz wie möglich gehalten.

Der hochempfindliche Elektrometerverstärker VV (PAR, Model 181) liefert das Photostromsignal für den Lock-in-Verstärker mit der durch den Chopper vorgegebenen Frequenz von 12,4 Hz. Als Referenzsignal des Lock-in-Verstärkers dient das von der bereits

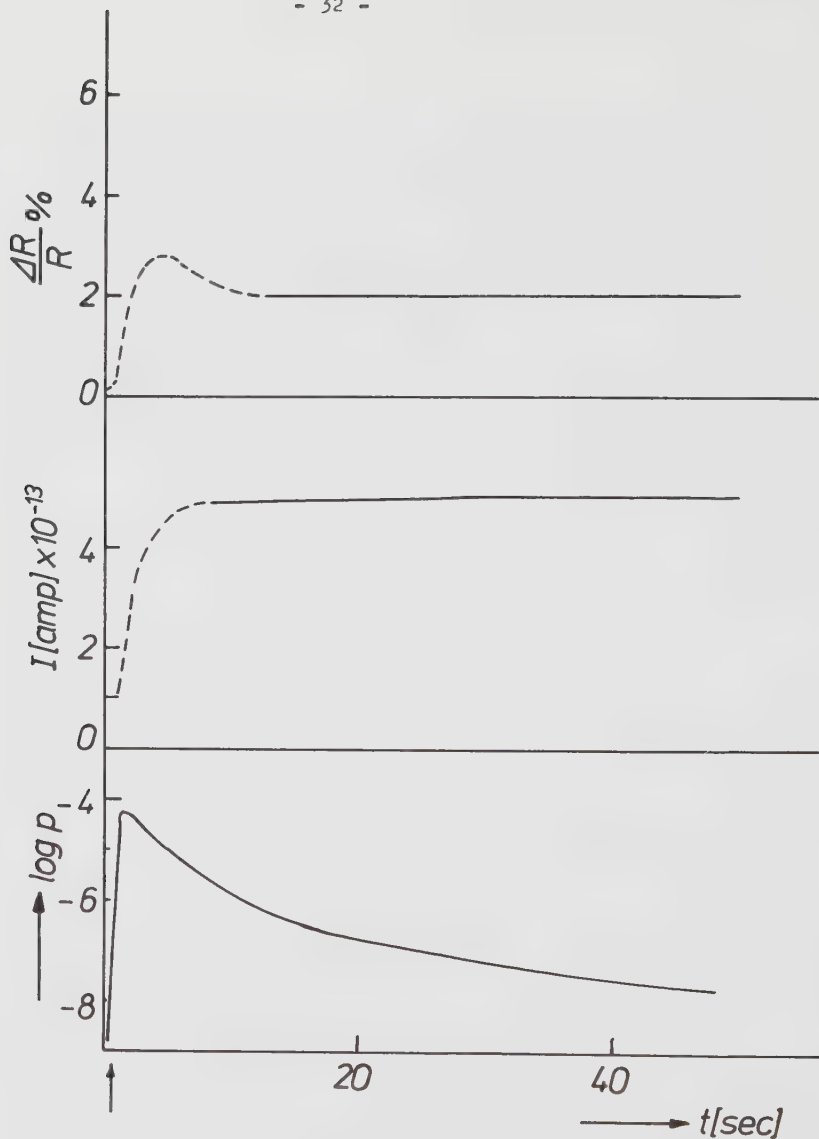


Abb.8) Zeitliche Änderung der Meßgrößen R , I_{ph} und P nach einer Gaszugabe.

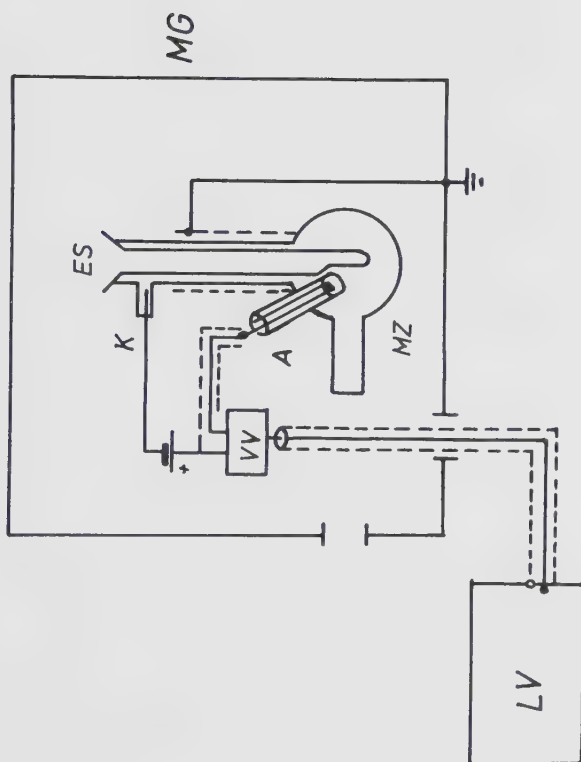


Abb. 9) Detailzeichnung der elektrischen Anschlüsse der Meßzelle für die Photostrommessung.

oben erwähnten Lichtschranke erzeugte Signal gleicher Frequenz. Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit war es erforderlich, das in den Lock-in eingebaute Bandpaßfilter exakt auf die genannte Frequenz einzuregeln und die Phase sorgfältig abzugleichen. Die Phase wurde zu Beginn jeder Meßreihe einmalig von 0° bis 360° durchgeregelt, um die Symmetrie des Eingangssignals zu überprüfen. Die höchste Empfindlichkeit wurde erzielt, wenn der Elektrometerverstärker auf die Verstärkung 10^{-9} Amp/V und der Lock-in auf die Eingangsstellung $1 \mu\text{V}$ eingeregelt wurden. Mit Hilfe des angeschlossenen Schreibers ließen sich so noch kleinere Ströme bis hinab zu 10^{-16} Amp nachweisen. Um die Anzeige des Lock-in-Verstärkers zu überprüfen, wurde der Photostrom durch weites Öffnen des Monochromatorspaltes stark erhöht (auf ca. 10^{-13} Amp) und zusätzlich bei abgeschaltetem Chopper-Motor die Stromstärke mit Hilfe des bereits beschriebenen, sehr empfindlichen Keithley-Verstärkers (Model 616) gemessen, der über eine vom National Bureau of Standards, USA, geeichte Skala verfügt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit waren keine Abweichungen beider Anzeigen festzustellen.

Der in der Meßzelle registrierte Photostrom ist dann dem in der Vergleichszelle gemessenen Strom proportional, wenn im Verlauf einer Messung alle optischen Elemente wie Zellen, Blenden, Spiegel etc. in unveränderter Position gegeneinander bleiben. Hierauf wurde z.B. bei den Adsorptionsmessungen sehr sorgfältig geachtet, so daß die Beladungsabhängigkeit der Mengenkonstante verhältnismäßig genau angegeben werden kann. Schwierigkeiten

ergeben sich dagegen, wenn man die an verschiedenen Filmen gewonnenen Ergebnisse miteinander vergleicht. Da nach jeder Messung die Zelle abgesprengt und der Film herausgelöst werden muß, ist man zwar bestrebt, die Zelle mit dem neuen Filmträger möglichst exakt in der gleichen Lage wieder einzuschmelzen, doch gelang das sicherlich nicht immer. In diesem Fall können die Werte für die Mengenkonzstanten also durchaus mit stärkeren Fehlern behaftet sein.

Beim Aufbau des Strahlenganges wurde streng darauf geachtet, daß hinter dem schwenkbaren Spiegel S_3 (vgl. Abb. 5) keine dispersiven Elemente (z.B. Linsen etc.) mit Ausnahme der symmetrisch angeordneten Quarzfenster im Strahlengang vorhanden waren. Zur Kontrolle wurde die Transmission des Meßzellenfenster separat gemessen und mit der bekannten Transmission des Vergleichszellenfensters /29/ verglichen. Dabei ergab sich zufriedenstellende Übereinstimmung.

3.5 Messung des vektoriiellen Photoeffektes

Um die Abhängigkeit der photoelektrischen Ausbeute von der Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes zu studieren, wurde in den Strahlengang zusätzlich ein Polarisator P eingebaut (vgl. Abb. 10), der nach dem Glan-Thompson-Prinzip arbeitet. Die auf den Film auftreffende Lichtintensität erfährt natürlich durch die Absorption im Polarisator eine zusätzliche Schwächung. Diese Schwächung hängt aber praktisch nicht von der Polarisationsrich-

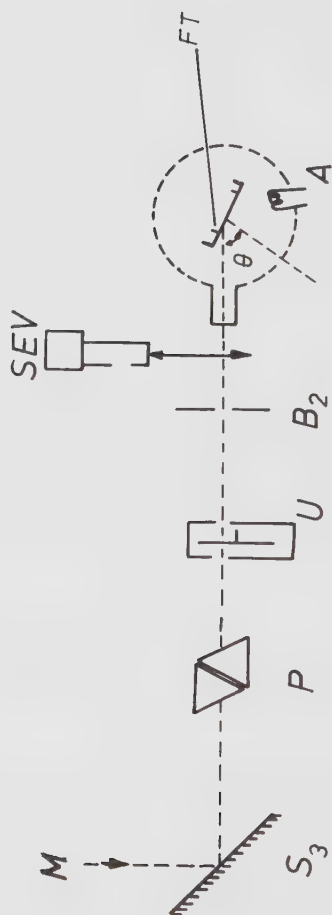


Abb.10) Strahlengang bei der Messung des vektoriellen Photoeffekts.

tung ab, wie durch Einschleiben eines Photomultipliers SEV in den Strahlengang direkt nachgewiesen wurde.

Bei der Messung des vektoriellen Photoeffektes wurde auf die Bestimmung der absoluten Intensität mit Hilfe der Vergleichszelle ausnahmsweise verzichtet, da wegen des nicht genau senkrechten Lichteinfalls auf die Photokathode in der Vergleichszelle selbst sich ein geringfügiger Vektoreffekt (maximal 7 %) störend bemerkbar machte.

4. Diskussion der Meßergebnisse

4.1 Fowler-Theorie

Die Auswertung der photoelektrischen Meßdaten erfolgt mit Hilfe der Theorie von Fowler /30/. Für Lichtfrequenzen, die nicht zu nah an der langwelligen Grenze liegen, d.h. für die

$$\nu - \nu_0 \gg \frac{kT}{h} \quad (1)$$

erfüllt ist, gilt in guter Näherung /25/

$$\sqrt{I} = M' (h\nu - e\phi) \quad (2)$$

wobei I die gemessene photoelektrische Ausbeute, ν die einfallende Lichtfrequenz, h und k die Plancksche bzw. Boltzmann'sche Konstante und $e\phi$ bzw. $h\nu_0$ die Elektronenaustrittsarbeit bedeuten. M' ist ein Proportionalitätsfaktor, der den speziellen Photon-

Elektron-Wechselwirkungsmechanismus charakterisiert. Von besonderem Interesse sind dabei Prozesse, die eine Frequenzabhängigkeit von M' hervorrufen können. Die wichtigsten solcher Prozesse sind folgende /4,7,19,31/

- a) Reflexion des auffallenden Lichtes an der Filmoberfläche
- b) Wechselwirkung des einfallenden Lichtes mit Oberflächenplasmonen
- c) Absorption des Lichtes und Energieübertragung auf das Elektron im Metall
- d) Austrittstiefe des Photoelektrons
- e) Durchtritt der Elektronen durch die Grenzfläche Film/Vakuum

Außerdem muß beachtet werden, daß eine Frequenzabhängigkeit der Mengenkonsanten vorgetäuscht werden kann, wenn die beteiligten Metalle eine komplizierte Bandstruktur /3/ oder unterschiedlich orientierte Kristallflächen /32/ in der Oberfläche aufweisen. Man erkennt aus dieser Aufzählung unmittelbar, daß eine Berechnung der Größe M' zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich ist. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit auf die mit großen Schwierigkeiten verknüpfte Absolutangabe der M' -Werte verzichtet. Diskutiert werden im folgenden nur relative Abhängigkeit wie z.B. die Änderung der Mengenkonsanten mit zunehmender Belegung, die mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden kann.

Zur Bestimmung der Austrittsarbeit $e\phi$ und der M' -Werte wird stets $\sqrt{I}$ gegen die Energie der eingestrahnten Photonen aufgetragen.

Film-Nr.	GT [K]	Schichtdicke d [Å]	Geometrie- faktor P	Widerstand ρ [μΩcm] bei 293 K	φ [V]	CO- Belegung	Bemerkungen
1	1 000	1 220	1,29	1,87	4,60	+	
2	1 100	1 240	1,31	1,92	4,65	+	
3	1 100	800	1,31	1,87	4,67	-	
4	580	560	1,33	4,85	4,54	+	
5	800	780	1,31	3,54	4,58	+	
6	1 100	510	1,29	1,89	4,69	+	
7	1 000	1 030	1,31	2,48	4,61	+	
8	1 000	1 060	1,31	2,63	4,60	+	
9	600	520	1,29	3,85	4,54	+	
10	650	1 050	1,30	2,67	4,54	+	
11	1 100	580	1,30	1,87	4,68	-	
12	400	450	1,3	7,59	4,49	-	
13	1 100	690	1,31	1,89	4,67	+	
14	1 000	680	1,29	-	4,26	-	
	"	"	"	1,91	4,60	+	
15	1 250	1 350	-	-	4,65	-	

Aufdampfdruck $> 3 \times 10^{-8}$ Torr
 Schrittweise aufgedampft
 MT=PT=77 K
 TT=300 K, Mt=77 K
 Mit Anordnung III
 gemessen. Schrittweise
 aufgedampft

Tab. I: Übersicht über die untersuchten Filme im System Cu/Si (111)

Film-Nr.	Schichtdicke [Å] [O]	Widerstand ρ [$\mu\Omega\text{cm}$] bei 293 K	ϕ [V]	CO-Belegung	Bemerkungen
16	1 050	2,08	4,59	+	
17	1 380	1,98	4,59	+	
18	160	5,63	4,62	+	
19	580	2,42	4,62	+	
20	160	5,93	4,61	-	Vektorieller Photoeffekt gemessen
21	820	2,25	4,62	+	- " -
22	760	-	4,31	-	MT = TT = 77 K
	760	3,21	4,59	+	TT = 340 K MT = 77 K

Tab. II: Übersicht über die untersuchten Filme im System Cu/Glas

In dieser Auftragung sollten die Meßpunkte gemäß Gl. 2 auf Geraden liegen, wobei $e\phi$ und M' aus Achsenabschnitt und Steigung unmittelbar abgelesen werden können. Die Genauigkeit der ϕ -Angabe liegt etwa bei $\pm 0,005$ eV. Abweichungen von dem "Fowlergeraden" liefern Hinweise auf die Frequenzabhängigkeit von M' .

4.2 Messungen an Kupferfilmen

Eine Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Kupferfilmen gibt Tab. I und II. Die Aufdampfgeschwindigkeit beträgt etwa $15 \text{ } \overset{\circ}{\text{Å}}/\text{min}$, der Restgasdruck während des Aufdampfens etwa $1 \cdot 10^{-9}$ Torr. Die Schichtdicken liegen im Bereich zwischen 150 und $1500 \text{ } \overset{\circ}{\text{Å}}$, so daß die Filme eine weitgehend homogene Struktur aufweisen und Inselbildung ausgeschlossen werden kann. Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Filme stets bei Raumtemperatur aufgedampft und etwa 1 Stunde lang getempert. Die photoelektrischen Messungen erfolgten entweder bei Raumtemperatur oder bei 77 K, wobei keinerlei Einfluß der Meßtemperatur auf die ϕ -Werte festzustellen war.

4.2.1 Messungen im System Cu/Si (111)

Im Fall der Siliziumträger wurden stets verhältnismäßig dicke Filme mit Schichtdicken oberhalb $450 \text{ } \overset{\circ}{\text{Å}}$ verwendet, um zu verhindern, daß im Silizium ausgelöste Photoelektronen einen Beitrag zum Photostrom liefern. Nach Spicer et al [3] ist zu erwar-

ten, daß die mittlere Austrittstiefe für die Photoelektronen in derartigen Kupferschichten weniger als $60 \overset{\circ}{\text{Å}}$ beträgt. Auch wegen der hohen photoelektrischen Grenzenergie und der geringen Quantenausbeute /33,34/ der reinen Siliziumträger ist ein merklicher Beitrag der vom Silizium herrührenden Elektronen nicht zu erwarten. (Zahlenwerte sieh Tab. III).

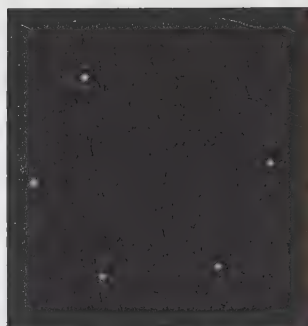
Tab. III Photoelektrische Grenzenergie der hochgeglühten Si(111)-Träger

Si(111)	Photoelektrische Grenzenergie [eV]	Autor
Bor-dotiert p-leitend	4,78	eigene Messung
unterschied- lich dotiert	4,8 - 5,2	Allen und Gobeli /33/

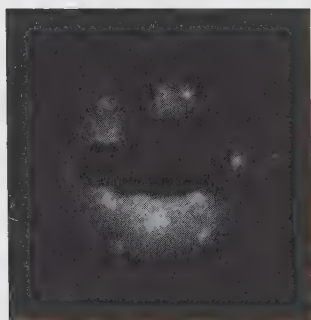
Gemessen wurde mit Anordnung II bzw. III bei senkrechtem Lichteinfall. Systematisch variiert wurde die Glühbehandlung des Siliziumträgers vor dem Aufdampfen. Auf diese Weise ließ sich die Struktur der Trägeroberfläche in definierter Weise verändern. Wie Auger- und LEED-Untersuchungen von Geiger /14/ zeigen, weisen die bei 550 K ausgeheizten Si-Träger noch erhebliche Mengen Sauerstoff und Kohlenstoff in der Oberfläche auf. Die auf diese Träger aufgedampften Kupferfilme besitzen eine polykristalline Struktur und merkliche Rauigkeiten in der Oberfläche, die ja sehr hoch

indizierten Netzebenen äquivalent sind. Glüht man den Siliziumträger vor dem Bedampfen bei Temperaturen oberhalb 1 050 K, so wird der Sauerstoff quantitativ desorbiert und im Auger-Spektrum lassen sich nur noch schwache Kohlenstoff-Peaks nachweisen /14/. Auf diese Träger aufgedampfte Filme besitzen eine einkristall-ähnliche (111)-Ausrichtung mit sehr glatter Oberfläche. Dies wird deutlich, wenn man die Schärfe der an solchen Filmen mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen erhaltenen Beugungsreflexe untersucht. Abb. 11 gibt dieses Beugungsbild wieder /14/. Man erkennt, daß die Schärfe der Beugungsreflexe der an kompakten Einkristallen erhaltenen durchaus vergleichbar ist. Man kann also über die Glüh-temperatur des Trägers die Ausrichtung der einzelnen Kristallite und damit die Orientierung der Filmoberfläche systematisch verändern.

Abb. 12 zeigt zwei typische Beispiele für gemessene Fowler-Kurven. Sie wurden für einen polykristallinen Film (Nr. 12, vgl. Tab. I) bzw. für einen einkristallinen Film (Nr. 3) gewonnen. Man erkennt, daß der gemäß Gl. (2) zu erwartende lineare Verlauf tatsächlich in einem gewissen Frequenzbereich beobachtet wird. Allerdings findet man bei höheren Frequenzen stets ein charakteristisches Abflachen der Kurven. Dieses wurde auch schon von anderen Autoren beschrieben /3,9/ und dort auf eine Abnahme der Austrittstiefe der Photoelektronen mit steigender Frequenz zurückgeführt. Es handelt sich hier also um ein typisches Beispiel für die eingangs dieses Kapitels ausführlich diskutierte Frequenzabhängigkeit der Mengenkonstanten.



(a)



(b)

Abb.11) LEED-Beugungsbild eines (111)-orientierten Kupferfilms. Trägermaterial: Si-(111) Einkristall, bei 1 200K gegläht. (a) Reiner Film. (b) ca. halbmonomolekulare CO-Belegung.

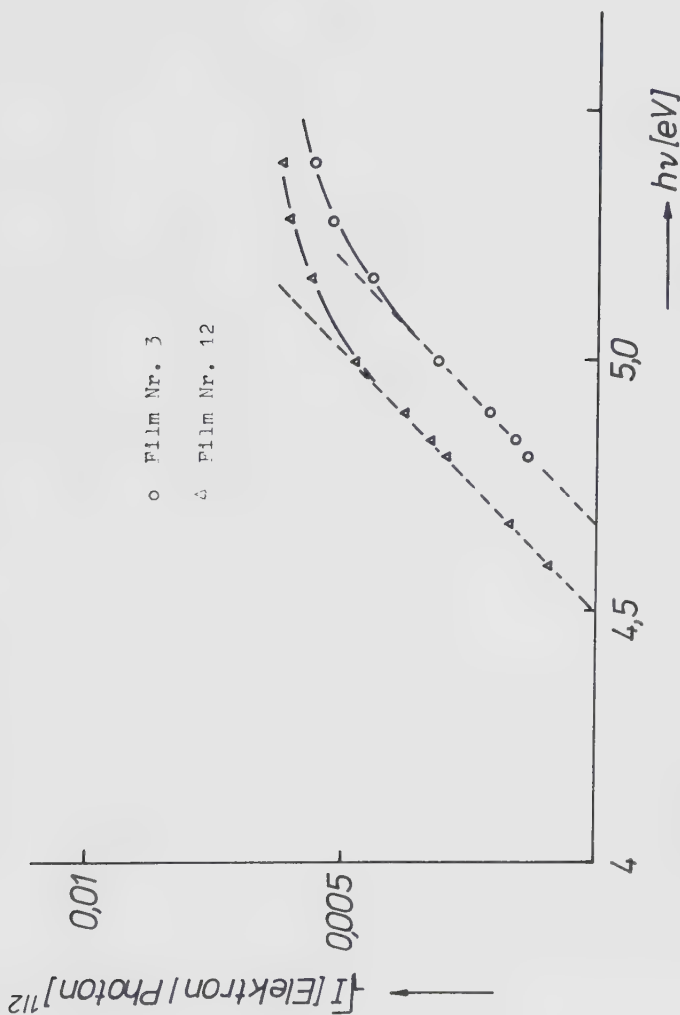


Abb. 12) Powler-Geraden für einen einkristallinen (○) bzw. (△) polykristallinen Kupferfilm.

Man entnimmt der Abb. 12 unmittelbar, daß das Austrittspotential für den polykristallinen Film tiefer liegt als das für den einkristallinen Film. Das wird noch deutlicher, wenn man die ϕ -Werte aller auf Si(111) aufgedampften Kupferfilme (Tab. I) gegen die Glühtemperatur aufträgt (Abb. 13a). Offensichtlich ist die Reproduzierbarkeit der Messungen zufriedenstellend, und man erhält einen Anstieg mit zunehmender Ausrichtung nach (111). Interessant ist, daß der in der Literatur für kompakte (111)-Kristalle angegebene Wert (4,94 V /35/) nicht erreicht wird. Vermutlich weist die Oberfläche der "einkristallinen" Filme immer noch eine gewisse Störung in Form von Stufen und Versetzungen auf. Daß eine solche Störung zu einer Erniedrigung des Austrittspotentials führt, wurde z.B. für den Fall des Wolframs experimentell nachgewiesen /36/. Auch das Absinken der ϕ -Werte in Abb. 13a beim Übergang zu einer polykristallinen Filmstruktur mit rauherer Oberfläche wird auf diese Weise verständlich. So stimmt der niedrigste Wert (4,54 V) recht gut mit dem von Gartland et al /35/ für die (112)-Ebene angegebenen Wert $\phi = 4,53$ V überein.

Allerdings muß beim Vergleich der an polykristallinen Filmen erhaltenen Ergebnisse mit Einkristallen hoher Indizierung beachtet werden, daß die Filme wegen der Überlagerung der von den einzelnen Oberflächenbereichen unterschiedlicher Orientierung herrührenden Elektronen nur durch einen gemittelten Photostrom charakterisiert werden können. In diese Mittlung gehen die Oberflächenbereiche mit niedrigem Austrittspotential wesentlich stärker ein als die mit hohem Austrittspotential /35/.

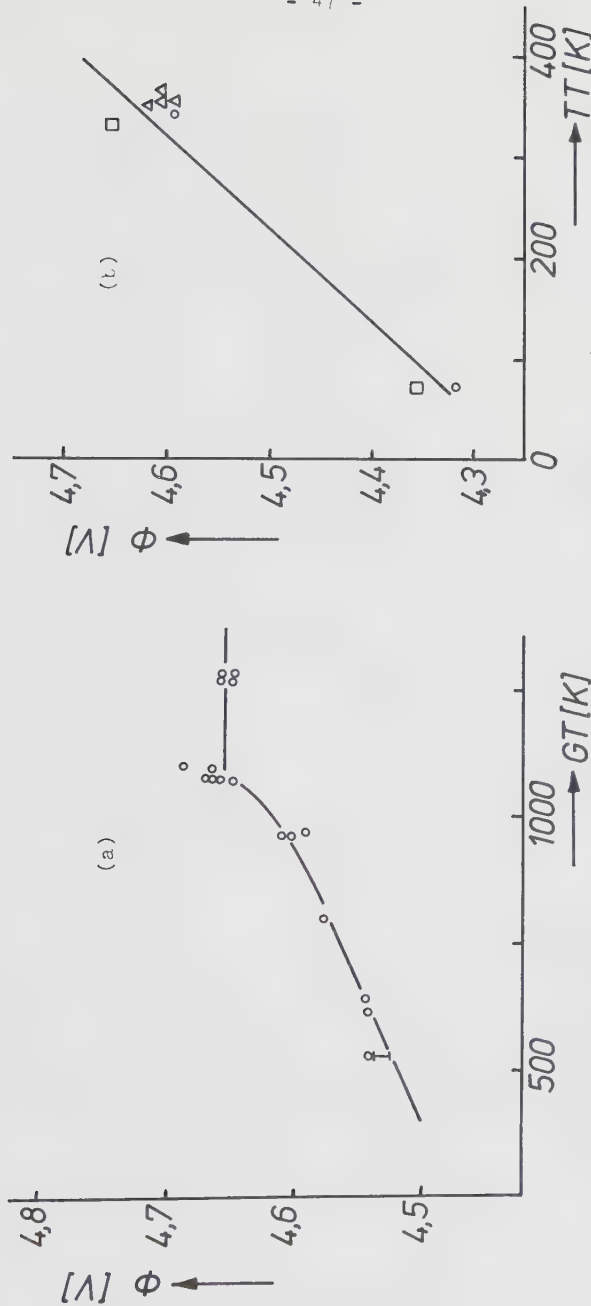


Abb.13) Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Glühtemperatur für Kupferfilme bei Verwendung von Si(111)- Trägern (a) und von der Temperungstemperatur bei Verwendung von Glaträgern (b).
Eigene Meßwerte (o, Δ), Meßwerte von Kock ($\square$) /9/ .

System	Oberfläche	Autor	ϕ [V]	Methode	Bemerkung
Cu	Kugelförmiger Kristall	Köhler /37/	4,54	Photoelektrik	Mittelwert aus 161 Messungen
Cu (111)	Einkristall	Gartland et al /35/	4,94	Photoelektrik	
Cu (100)	"	"	4,59	"	
Cu (112)	"	"	4,53	"	
Cu (110)	"	"	4,48	"	
Cu/Glas	Film	Suhrmann et al /38/	4,39	Photoelektrik	MT = TT = 77 K
Cu/Glas	"	"	5,02	"	MT = 77 K, TT = 340 K
Cu/Glas	"	Kock /9/	4,35	"	MT = TT = 77 K
Cu/Glas	"	"	4,68	"	MT = 77 K; TT = 340 K
Cu/Glas	"	Revière /39/	4,51	"	
Cu/W	"	Mitchell /40/	4,60	Gegenfeld	
Cu/Si (111)	Film	Mittelwerte aus Tab. I und II	4,67	Photoelektrik	Kristall bis auf 1100 K geheizt
Cu/Si (111)	"		4,53	"	Kristall bis auf 800 K geheizt
Cu/Glas	"		4,61	"	MT = 300 K

Tab. IV: Literaturangaben über die Austrittsarbeit reiner Kupferoberflächen

Eine ausführlichere Übersicht über die in der Literatur angegebenen Vergleichsdaten enthält Tab. IV. Man erkennt, daß die von den verschiedenen Autoren /9, 38-40/ für aufgedampfte Kupferfilme angegebenen ϕ -Werte je nach Herstellungsbedingungen der Filme zwischen 4,35 V und 5,02 V schwanken.

4.2.2 Messungen am System Cu/Glas

Eine Übersicht über die erhaltenen Resultate liefert Tab. II, wobei stets mit Anordnung I unter einem Einfallswinkel von 70° gemessen wurde. Der nicht senkrechte Lichteinfall bewirkt im allgemeinen eine Erhöhung der photoelektrischen Ausbeute /13/. Außerdem läßt sich durch eine Abhängigkeit des Austrittspotentials vom Einfallswinkel eine Anisotropie des photoelektrischen Effektes nachweisen. Man erkennt aus Tab. II durch Vergleich der Filme Nr. 16-21, daß keinerlei Schichtdickenabhängigkeit des Austrittspotentials zu erkennen ist (vgl. Abb. 14a). Dieses Ergebnis wurde bereits früher von Kock /9/ für senkrechten Lichteinfall nachgewiesen. Um den Einfluß des Einfallswinkels deutlich zu machen, sind in Abb. 13b von Kock angegebene ϕ -Werte (Vierecke) mit den Werten des Films Nr. 22 (Kreise) verglichen. Dieser Film war ausnahmsweise bei 77 K aufgedampft und bei 77 K bzw. 340 K getempert worden. Man erkennt, daß die bei 70° Einfallswinkel erhaltenen Werte um etwa 0,05 eV tiefer liegen. Diese Abweichung ist wesentlich größer als der Meßfehler (0,005 eV), so daß sich hier tatsächlich eine Anisotropie bemerkbar zu machen scheint.

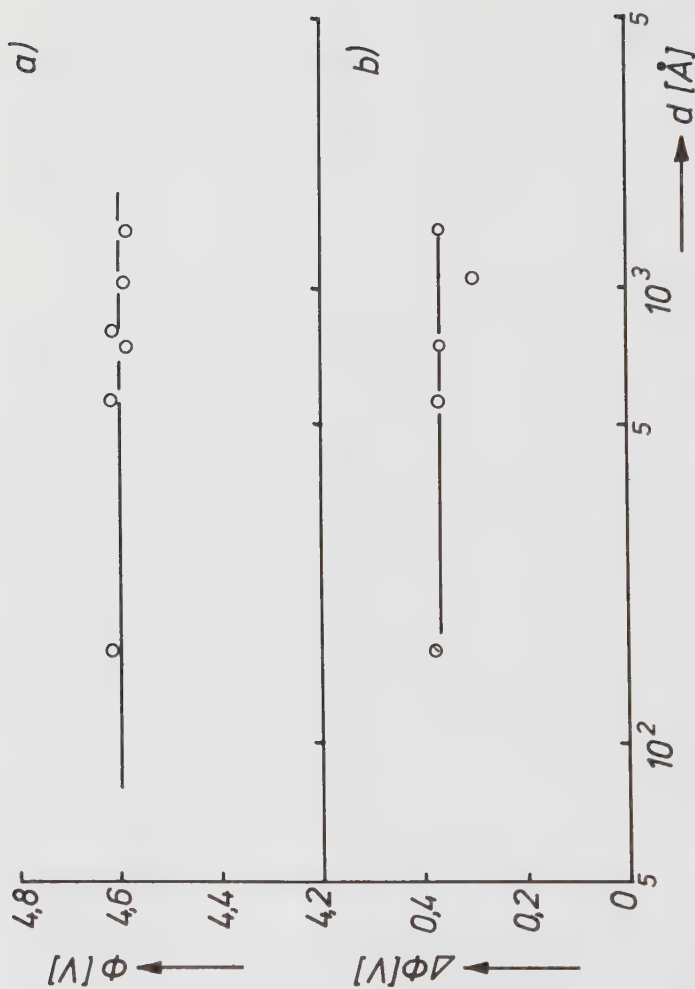


Abb. 14) Schichtdickenabhängigkeit des Austrittspotentials ϕ reiner Kupferfilme(a) und der maximalen Änderung bei CO-Belegung(b).

4.2.3 CO-Adsorption

Ein Beispiel für die Verschiebung der Fowlerkurven infolge der Gasadsorption gibt Abb. 15. Man erkennt, daß das Austrittspotential bei zunehmender Belegung abnimmt und später wieder ansteigt. Auch die Mengenkonzstante ändert sich etwas, doch hängt der genaue Verlauf der Belegungsabhängigkeit noch von den Herstellungsbedingungen der Filme ab. Man erkennt dies durch Vergleich der Meßpunkte der Abb. 16, 17 und 18, die an Kupferfilmen erhalten wurden, welche auf schwach bzw. hoch geblühte Siliziumträger oder auf Glasträger aufgedampft worden waren. In diesen Abbildungen gibt die obere Belegungsskala die Zahl der $z u g e - g e b e n e n$ CO-Molekeln. Diese Zahl ist natürlich nicht identisch mit der Zahl der auf dem Film $a d s o r b i e r t e n$ Teilchen, da ein Teil des CO's auch an dem gekühlten Einfüllstutzen bzw. dem gekühlten Teil der Filmträgerhalterung adsorbiert wird. Deshalb ist in die Abbildungen eine zweite Belegungsskala eingezeichnet, die auf Grund einer Widerstandseichung erhalten wurde. Als Eichkurven dienten dabei die in einer Glaskugelzelle üblicher Bauart ermittelten Belegungsabhängigkeiten der Widerstände von Filmen, die in einer der vorliegenden Arbeit völlig entsprechenden Weise aufgedampft und getempert wurden /24/.

Die Form der Kurven, die für die Belegungsabhängigkeit des Austrittspotentials erhalten wird, entspricht weitgehend früheren Ergebnissen /38, 9/. Das Austrittspotential nimmt zunächst ab und erreicht ein Minimum, um danach wieder bis in die Nähe des Aus-

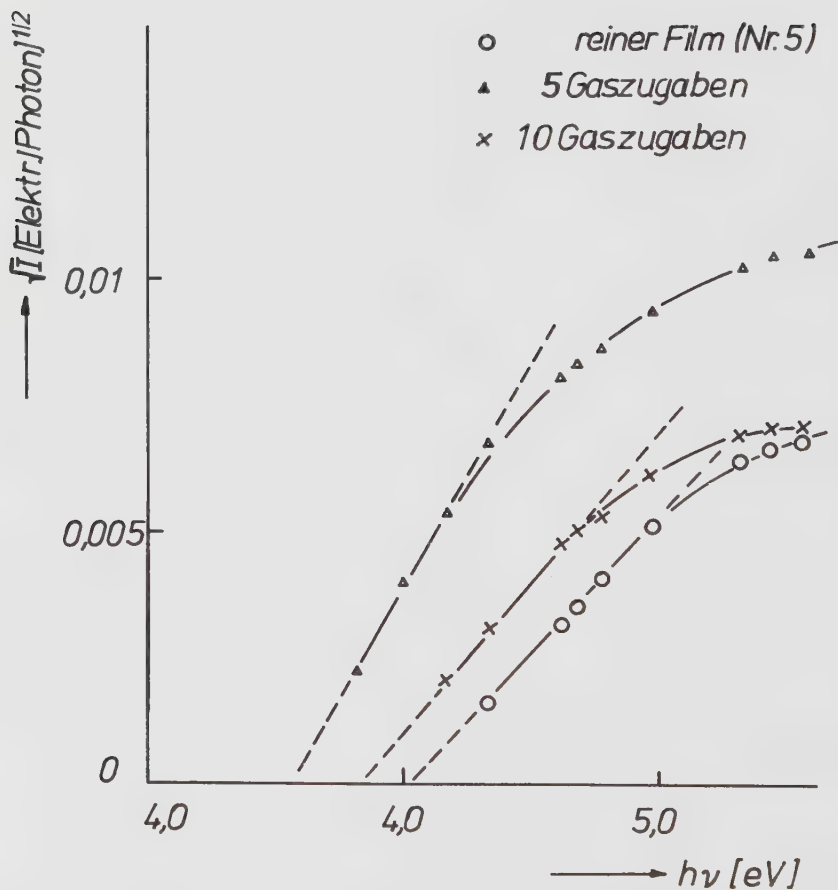


Abb.15) Einfluß der CO-Belegung auf die Fowler-Geraden.

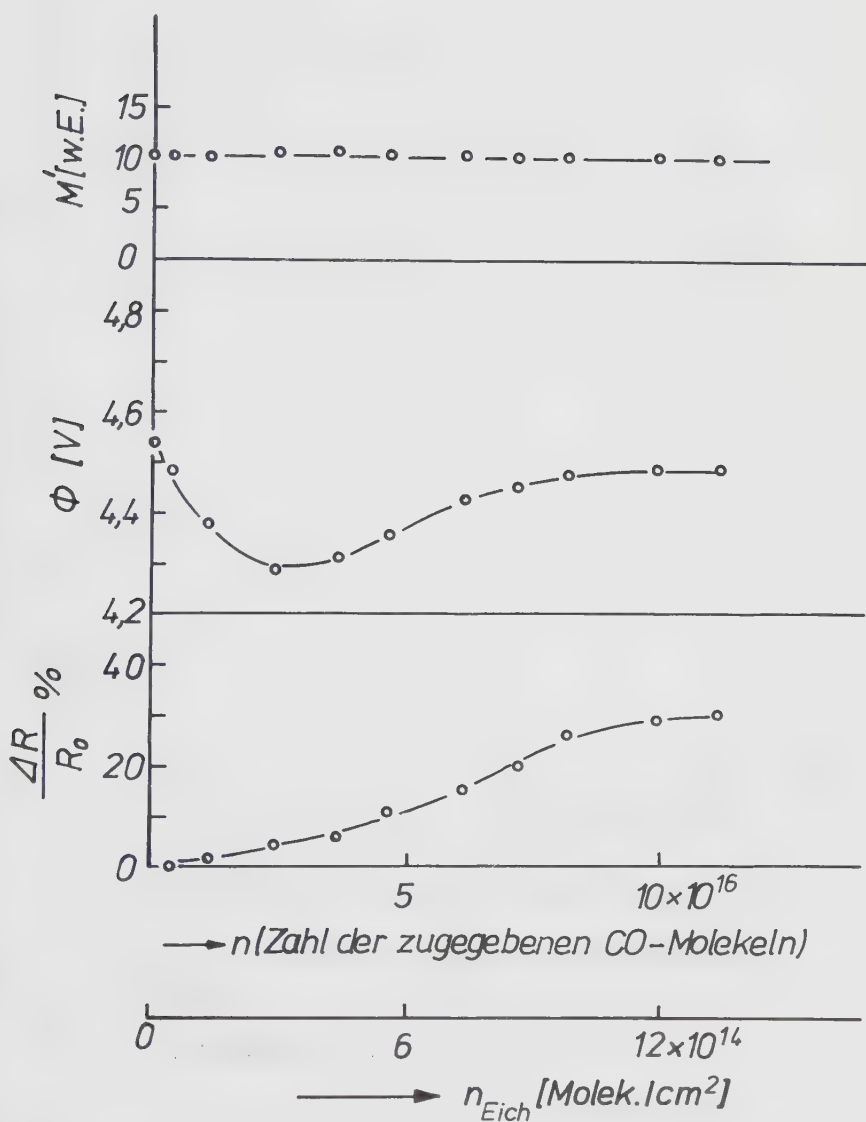


Abb.16) Einfluß der CO-Belegung auf M' , ϕ und $\Delta R/R_0$ für den Film Nr.9 (schwach geglühter Si-Kristall).

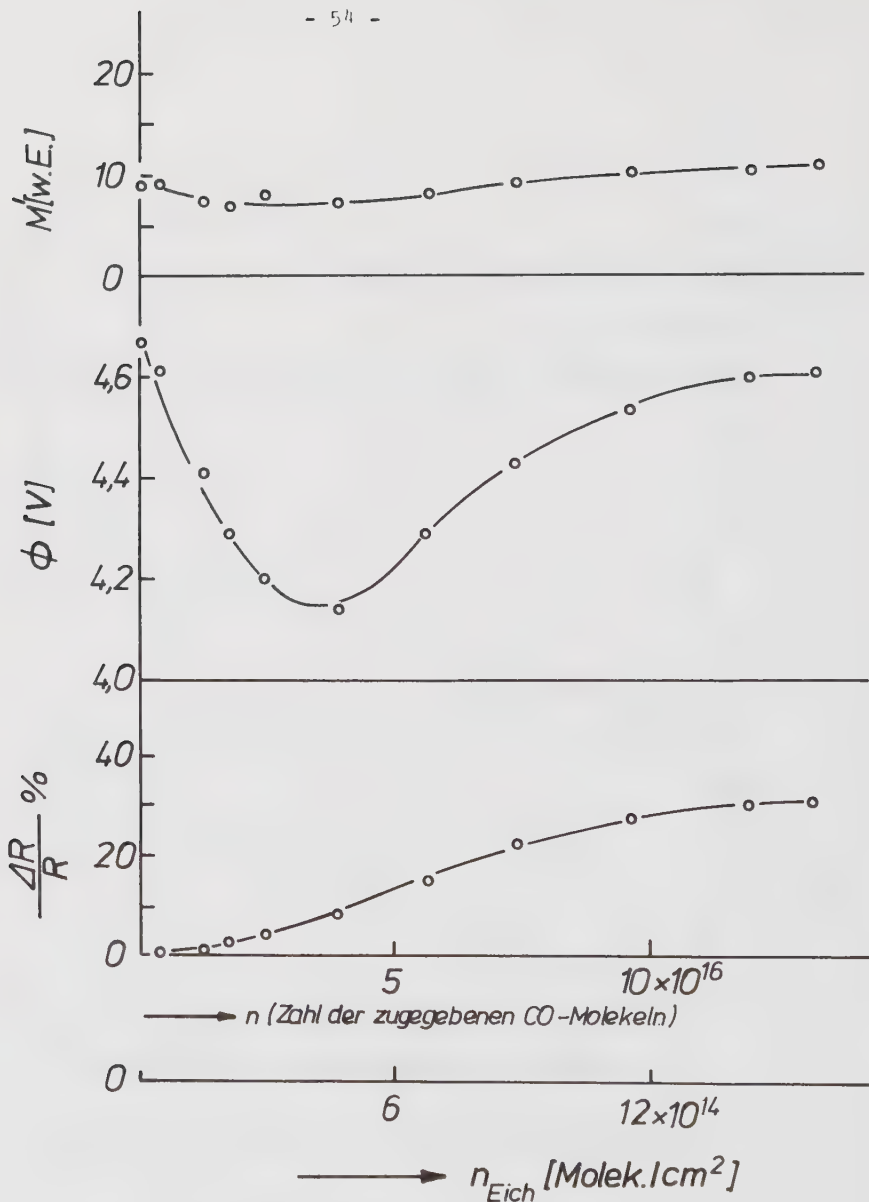


Abb.17) Einfluß der CO-Belegung auf $M'_{w.E.}$, ϕ und $\Delta R/R_0$ für den Film Nr.13 (hoch geglähter Si-Kristall).

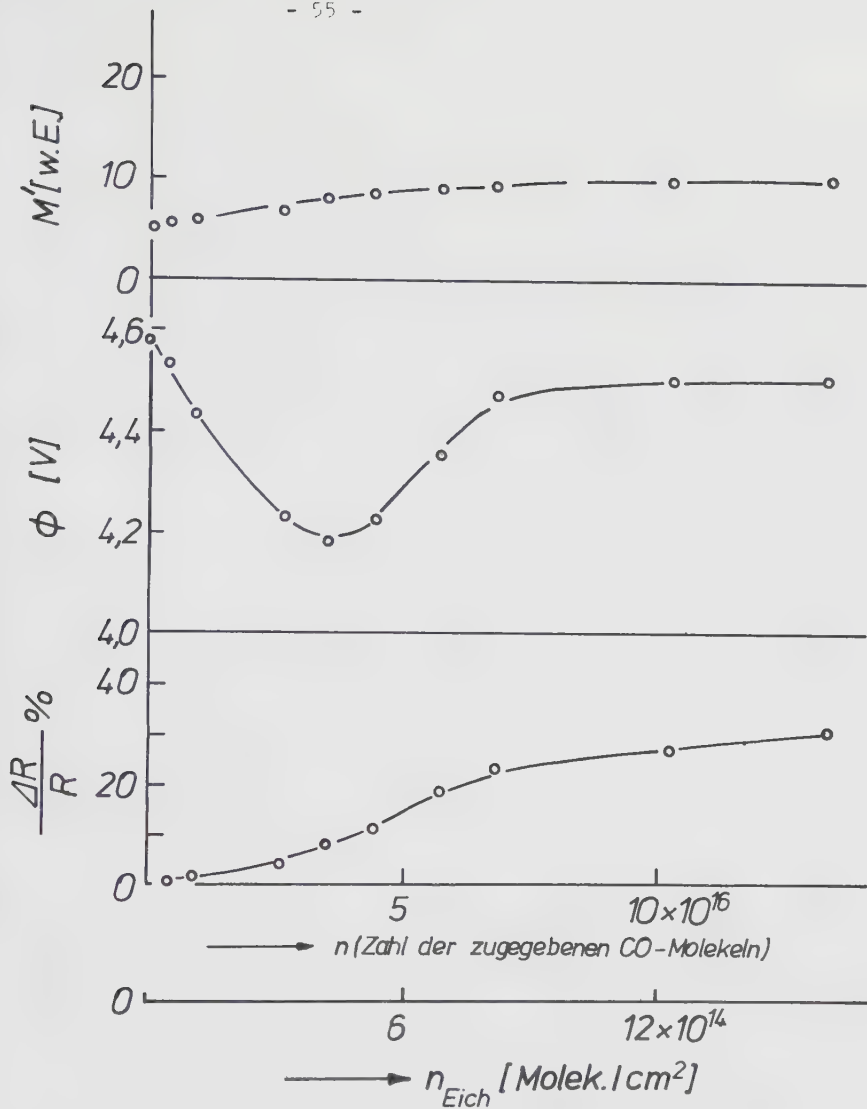


Abb.18) Einfluß der CO-Belegung auf M' , ϕ und $\Delta R/R_0$ für den Film Nr. 17 (Glasträger).

gangswertes anzusteigen und in eine Sättigung überzugehen. Gemäß Abb. 19 lassen sich also prinzipiell drei Belegungsbereiche unterscheiden. Der Kurvenverlauf ist weitgehend unabhängig davon, ob (111)-orientierte oder polykristalline Kupferfilme als Adsorbens verwendet werden. Er läßt sich also keinesfalls durch eine Flächenspezifität der Adsorption (a priori Heterogenität) erklären. Man muß vielmehr annehmen, daß die Wechselwirkung der CO-Molekeln untereinander die entscheidende Rolle spielt (induzierte Heterogenität).

Zu ähnlichen Resultaten kommt Pritchard /12/, der (111)-, (110)- und (100) orientierte Kupfereinkristalle mit Hilfe der Schwingkondensatormethode untersucht. Obwohl die Anwendung dieses Meßverfahrens keine Absolutwerte des Austrittspotentials liefert /41/, zeigt die Änderung mit der CO-Belegung auch dort in allen Fällen den in Abb. 19 dargestellten Verlauf. Offensichtlich wird die Polarisierung der CO-Molekeln an der Oberfläche bei starker Wechselwirkung der CO-Teilchen untereinander wieder teilweise rückgängig gemacht. Diese Annahme steht in Übereinstimmung mit neueren LEED-Untersuchungen, die von Geiger /42, 12/ an einkristallinen Kupferfilmen erhalten wurden. Geiger fand, daß der Bereich a der Belegungskurve von Abb. 19 durch eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R 30° -Überstruktur gekennzeichnet ist, während im Bereich b und c kompliziertere Übergangsstrukturen festzustellen sind (vgl. z.B. Abb. 11b).

In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß bereits 1927 Topping /43/ versucht hat, den Einfluß einer solchen induzierten Heterogenität auf das Austrittspotential unter stark vereinfachen-

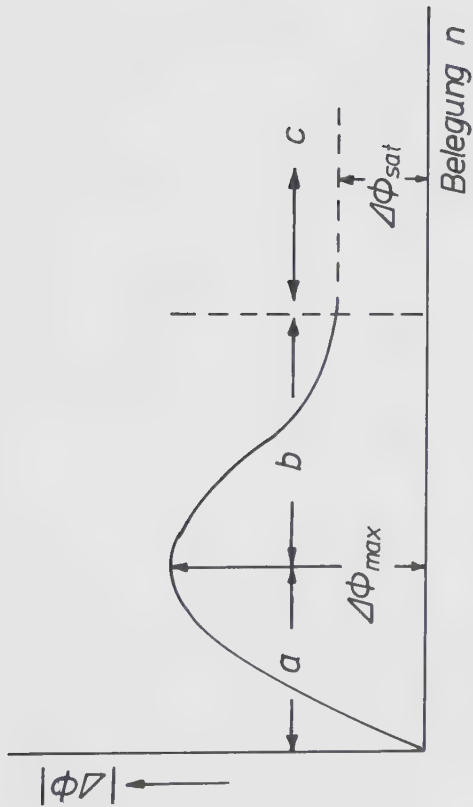


Abb.19) Abhängigkeit des Austrittspotentials ϕ von der CO-Beleuchtung (schematisiert).

den Annahmen (punktförmige Dipole, mittleres Dipolmoment μ_0 , mittlere Polarisierbarkeit α) zu berechnen. Er erhielt die Abhängigkeit /44/

$$\Delta\phi = 2\pi\mu_0 n \frac{1}{1+9\alpha n^{3/2}} \quad (3)$$

der Änderung des Austrittspotentials $\Delta\phi$ von der Belegung n . Diese Beziehung wurde später von verschiedenen Autoren experimentell bestätigt, z.B. von Gomer et al /44/ für das System K/W. Dabei zeigte sich insbesondere, daß Gl. (3) auch ein Durchlaufen eines Maximums bzw. Minimums bei höheren Belegungen mit beschreiben kann /44/. Auch für Metall/Gas-Systeme, z.B. das System Pd/H₂, wurde Gl. (3) mit Erfolg angewandt /45/. Es liegt deshalb nahe, auch für das hier untersuchte System Cu/CO den Gültigkeitsbereich dieses Modells zu überprüfen. Zu diesem Zweck sind in Abb. 20 in einem doppelt logarithmischen Maßstab $\theta/\Delta\phi$ gegen $\theta^{3/2}$ aufgetragen. Gemäß der Beziehung

$$\frac{\theta}{\Delta\phi} = \frac{1}{2\pi\mu_0 n_0} + \frac{9\alpha n_0^{1/2}}{2\pi\mu_0} \theta^{3/2} \quad (4)$$

die sich leicht durch Umrechnung aus Gl. (3) herleiten läßt und in der $\theta = n/n_0$ den Belegungsgrad bedeutet (n_0 = Monomolekulare Belegung, die im vorliegenden Fall zu $1,5 \cdot 10^{15}$ Molekeln pro cm² angenommen wurde), müßten die Meßpunkte in Abb. 20 auf Geraden mit der Steigung eins liegen. Eine solche Gerade ist in Abb. 20 gestrichelt eingezeichnet, zusätzlich enthält die Abbildung die aus Abb. 17 (Film Nr. 13, Si (111)-Träger hoch geätzt, ein-

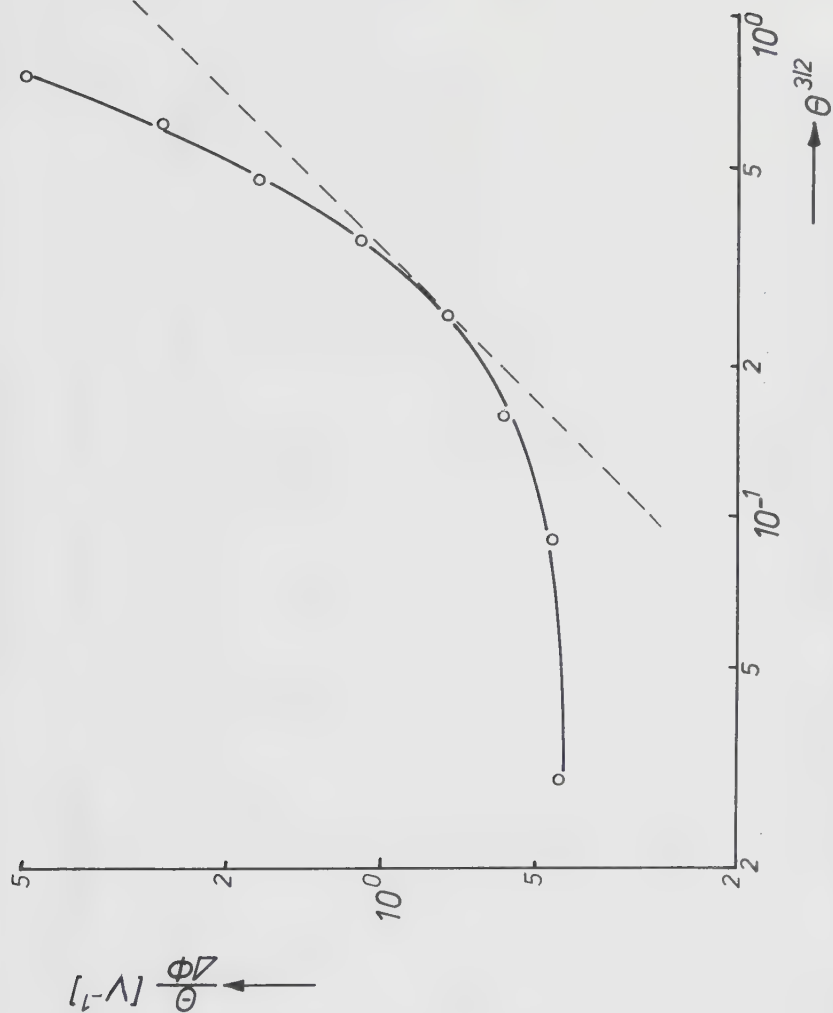


Abb.20) Meßpunkte aus Abb.17 in einer Auftragung zur Überprüfung der Gl.(4).

Film-Nr.	GT [K]	d [Å]	$ \Delta\phi_{\max} $ [V]	$ \Delta\phi_{\text{sat}} $ [V]	$\Delta\rho_{\max}$ [$\mu\Omega\text{cm}$]	$\frac{d\Delta\rho_{\max}}{d\phi}$ [$10^{-12} \Omega\text{cm}^2$]
6	1 100	510	0,52	0,1	0,21	1,7
8	1 000	1 060	0,47	0,13	0,32	3,4
9	600	520	0,25	0,05	0,39	2,0
10	650	1 050	0,38	0,06	0,35	3,7
13	1 100	690	0,53	0,07	0,19	1,2
16	Glas	1 050	0,30	0,17	0,29	3,0
17	"	1 380	0,37	0,11	0,19	2,6
18	"	160	0,38	0,14	0,97	1,5
19	"	580	0,37	0,16	-	-
22	"	760	0,33	0,18	-	-

Tab. V: Änderung des Austrittspotentials ϕ und des Widerstands ρ aufgedampfter Kupferfilme mit CO-Belegung

kristalline Filmstruktur) entnommenen Meßpunkte. Man erkennt, daß die Meßpunkte keinesfalls durch Gl. (4) beschrieben werden. Offensichtlich sind also die dem Topping-Modell zugrunde liegenden Annahmen im vorliegenden Fall nicht erfüllt. Dieses Ergebnis überrascht nicht, wenn man die bereits oben erwähnten LEED-Ergebnisse berücksichtigt, nach denen an der Adsorption mehrere Adsorptionszustände beteiligt sind.

Wegen des gleichartigen Kurvenverlaufs haben wir uns in der vorliegenden Arbeit darauf beschränkt, lediglich die maximale Änderung des Austrittspotentials $\Delta\phi_{\max}$ sowie den Sättigungswert $\Delta\phi_{\text{sat}}$ auszuwerten (vgl. Abb. 19). Die entsprechenden Ergebnisse enthält Tab. V. Für die Filme Nr. 6 und 13, die auf die hochgeglühten Träger aufgedampft wurden und so eine einkristalline Struktur besitzen, beobachtet man die höchsten $\Delta\phi_{\max}$ -Werte von 0,52 V, die noch um 0,05 V über dem von Pritchard et al /46/ für (111)-Einkristalle angegebenen Wert liegen (vgl. Tab. VI). Mit abnehmender Glühtemperatur, also zunehmender Zahl hochindizierter Netzebenen, fällt dieser Wert auf 0,25 - 0,38 V ab, was mit den Literaturdaten für hochindizierte Kupferoberflächen /46/ übereinstimmt. Auch bei den auf Glas aufgedampften Filmen liegen die $\Delta\phi_{\max}$ -Werte in diesem Bereich, wobei sich keine erkennbare Abhängigkeit von der Schichtdicke ergibt (vgl. Abb. 14b). Gemäß Tab. V sind die $\Delta\phi_{\text{sat}}$ -Werte verhältnismäßig klein und ändern sich nur wenig mit der Orientierung der Oberfläche.

Interessant ist es, einen mehrfach in der Literatur /1,47/ angegebenen Zusammenhang zu überprüfen, der eine Proportionalität

System	$d [\text{\AA}]$	$ \Delta\phi_{\max} [\text{V}]$	$ \Delta\phi_{\text{sat}} [\text{V}]$	$d\Delta\rho_{\max} [10^{-12} \Omega \text{cm}^2]$	Autor
Cu (100)	-	0,24	0,12	-	Pritchard et al /46/
Cu (111)	-	0,45	0,09	-	"
Cu (110)	-	0,31	0,18	-	"
Cu (211)	-	0,33	0,15	-	"
Cu (311)	-	0,32	0,19	-	"
Cu (755)	-	0,42	0,08	-	"
Film	80	0,30	0,23	-	Suhrmann et al /38/
Film	80 - 600	0,36 - 0,43	0,12 - 0,23	1,6	Kock /9/
Film	100 - 2000	-	-	1,6 - 1,9	Wedler et al /11/

Tab. VI: Literaturdaten für das System Cu/CO

zwischen dem Austrittspotential der reinen Filme ϕ und der Maximaländerung bei der Gasadsorption $\Delta\phi_{\max}$ vorhersagt. Für die Meßwerte aus Tab. V ist eine entsprechende Auftragung in Abb. 21 durchgeführt. Man erkennt, daß ein derartiger linearer Zusammenhang tatsächlich zu bestehen scheint. Allerdings ist die Streubreite der Meßwerte erheblich höher als bei den in der Literatur beschriebenen Adsorptionssystemen, bei denen Nickelfilme als Adsorbens verwendet wurden /1,47/.

Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, daß die Belegungskurven streng genommen doch von der jeweiligen Indizierung der Oberfläche abhängen, wenn auch der qualitative Verlauf in allen Fällen ähnlich ist. Um dieses Verhalten zu verstehen, ist es günstig, weitere Informationen über das System Cu/CO mit in die Diskussion einzubeziehen, die in neuerer Zeit publiziert worden sind. An dieser Stelle sind zunächst IR-spektroskopische Daten zu nennen. Gasförmiges CO hat eine starke Absorptionsbande bei 2143 cm^{-1} , die wegen der Überlappung zweier Rotationsschwingungsbanden Dublettcharakter hat. Im adsorbierten Zustand wird diese Wellenzahl vermutlich wegen der Gas-Metallwechselwirkung stark erniedrigt, wie in vielen Experimenten bestätigt werden konnte /1/. An Kupfereinkristalloberflächen unterschiedlicher Indizierung wurden kürzlich von Pritchard et al /46/ Änderungen der Wellenzahl bei CO-Adsorption beobachtet, die auf eine gewisse Flächenspezifität der Adsorptionsbindung hinweisen. Die stärkste Verschiebung der Wellenzahl ergab sich für (111)-orientierte Oberflächen ($\Delta\bar{\nu} \approx 67\text{ cm}^{-1}$), hier müßte also die Cu/CO-Wechsel-

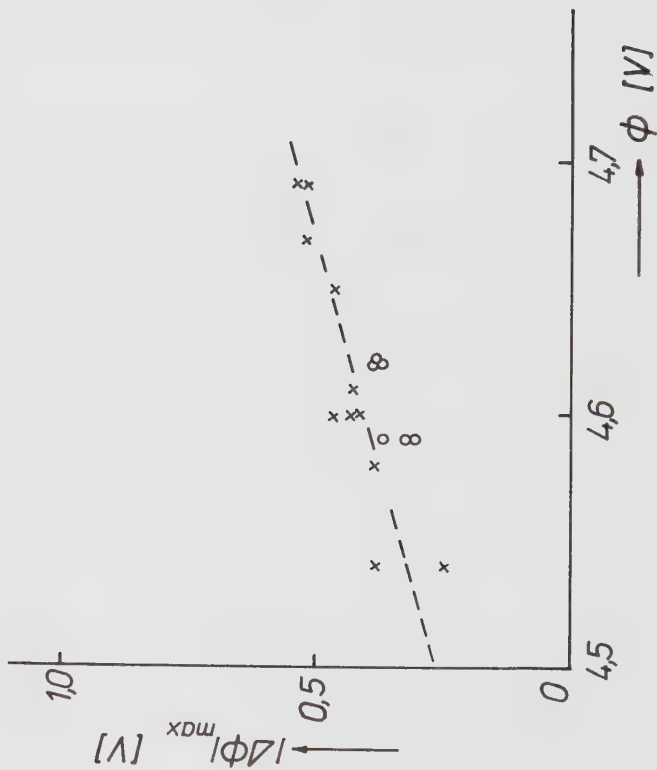


Abb. 21. Auftragung $|\Delta\phi| = f(\phi)$ für alle untersuchten Filme im System Cu/CO . (x) Si-Träger (o) Glasträger.

wirkung besonders stark sein. Dem steht entgegen, daß bei der Messung der isosteren Adsorptionswärme für die (111)-Oberfläche ein verhältnismäßig kleiner Wert gefunden wird /46/. Eine in sich konsistente Deutung aller Befunde scheint also zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht möglich /48/.

Einen Hinweis auf eine stark repulsive CO-CO-Wechselwirkung bei hoher Belegung fand Tracy /5/ für Cu (100) - Einkristalle. Er beobachtete einen starken Abfall der isosteren Adsorptionswärme, wenn die Belegung den Wert $\theta \approx 1/2$ überschreitet. Über ähnliche Resultate für (311)-Flächen berichten Papp und Pritchard /49/.

Informationen über die Art der Bindung bei kleineren CO-Belegungen liefern UPS-Untersuchungen, die von Ertl et al /50/ durchgeführt wurden. Diese Experimente zeigen gute Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen von Doyen /51/, der zwei Emissionsbanden für die Elektronen vorhersagt. Dabei rührt eine Bande von den 5σ - und 1π -Orbitalen her, die wegen der Coulomb-Wechselwirkung mit dem quasi-freien Elektronengas überlappen, und die andere Bande vom 4σ -Orbital.

4.2.4 Widerstandsverhalten

Für Kupferfilme erhält man bei CO-Belegung eine außerordentlich starke relative Widerstandszunahme, die bei hinreichend dünnen Schichten mehr als 30 % beträgt /1,9,11,38/. Für eine

quantitative Auswertung ist es allerdings günstiger, die absoluten Widerstandsänderungen ΔR zu betrachten /52/. Die gemessene Belegungsabhängigkeit $L_0(n)$ ist für drei charakteristische Beispiele in die Abb. 15 - 18 eingetragen. Stets steigt der Widerstand zunächst etwa linear an, um dann in einen Sättigungswert einzumünden.

Da die genaue Belegungsskala nur durch eine Widerstands-eichung zu erhalten war, wird in der vorliegenden Arbeit auf eine Auswertung des linearen Anfangsanstiegs verzichtet. Bemerkenswert ist aber der Befund, daß das Minimum der Austrittspotentialänderung bereits bei relativ kleinen Widerstandsänderungen von etwa 20 % beobachtet wird. Das gilt nahezu unabhängig davon, welcher Vorbehandlung der Träger unterzogen wurde. Von anderen Autoren wird das Minimum des Austrittspotentials erst bei Widerstandsänderungen von etwa 40 % beobachtet /9,38/. Möglicherweise ist diese Diskrepanz darauf zurückzuführen, daß in der vorliegenden Arbeit Widerstandsänderung und Austrittspotential an einem Film mit sehr kleinen Abmessungen gemessen wurden. Dagegen besitzen die in den zitierten Arbeiten /9,38/ verwendeten Kugelzellen den Nachteil, daß die Widerstandsänderung hauptsächlich in der Nähe der Platinfolien registriert wird, während bei der photoelektrischen Untersuchung ein Filmbereich in der Nähe des Zellenäquators ausgeleuchtet wird.

Unbeschadet der Unsicherheiten, mit denen die Belegungsskala behaftet ist, läßt sich der Maximalwert der Widerstandskurven sehr genau angeben. Andererseits läßt sich dieser Wert

unter stark vereinfachenden Annahmen nach einer einfachen Streutheorie berechnen /52/. Man geht dabei aus von der Weglängentheorie von Fuchs und Sondheimer, die die Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes beschreibt /53/. In dem hier interessierenden Schichtdickenbereich gilt in guter Näherung

$$\rho = \rho_0 \left[1 + \frac{3}{8} \frac{l_0}{d} (1-p) \right] \quad (5)$$

wobei ρ_0 den Widerstand des kompakten Materials mit gleicher Störstellendichte wie der Film, l_0 die zugehörige mittlere freie Weglänge der Elektronen und p den Anteil der spiegelnd an den Filmoberflächen reflektierten Elektronen bedeuten. Wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Gleichung ist allerdings, daß die Filme eine planparallele Oberfläche aufweisen und daß das Modell des freien Elektronengases eine zulässige Näherung darstellt. Beide Voraussetzungen sollten für einkristalline Kupferfilme hinreichend gut erfüllt sein.

Da nach der Streutheorie infolge der Adsorption lediglich die Zahl der Streuzentren für die Leitungselektronen erhöht wird, kann in Gl. 5 nur die Größe p von der Belegung abhängen. Man erhält durch Differentiation

$$\Delta \rho = - \frac{3}{8} \frac{\rho_0 l_0}{d} \Delta p \quad (6)$$

Da p nur Werte zwischen null und eins annehmen kann, ist durch Gl. (6) eine obere Grenze für die Widerstandserhöhung vorgegeben.

Berücksichtigt man, daß die Adsorption nur am Übergang Film/Vakuum erfolgt, so gilt $\Delta\rho_{\max} = -1/2$ und damit

$$\Delta\rho_{\max} = \frac{3}{16} \frac{\rho_o l_o}{d} \quad (7)$$

Dieser Maximalwert wird also genau dann erreicht, wenn die Elektronen am Übergang Film/Vakuum vor der Adsorption rein spiegelnd, nach der Adsorption aber völlig diffus gestreut werden. Nach Gl. (7) berechnet sich die Widerstandserhöhung $d \times \Delta\rho_{\max}$ unter Zugrundelegung der für das kompakte Kupfer angegebenen Zahlenwerte ($\rho_o = 1,67 \mu\Omega\text{cm}$; $l_o = 387 \text{ \AA} / 541$) zu

$$d \times \Delta\rho_{\max} = 1,2 \cdot 10^{-12} \Omega\text{cm}^2 \quad (8)$$

Dieser Wert kann nun unmittelbar mit den experimentellen Daten verglichen werden, die in Tab. V zusammengestellt sind. Man erkennt, daß für die einkristallinen Filme Nr. 6 und Nr. 13 in der Tat gute Übereinstimmung gefunden wird ($1,1$ bzw. $1,2 \cdot 10^{-12} \Omega\text{cm}^2$). Dagegen erhält man für die auf ungeglühte Si-Träger oder auf Glas aufgedampften Filme zu hohe Werte, was zu Gl. (7) in klarem Widerspruch steht. Offensichtlich wirkt sich bei den polykristallinen Filmen die Oberflächenrauigkeit in der Weise aus, daß auf Grund der verfügbaren Oberfläche die maximale Widerstandsbeeinflussung wesentlich größer ist, als für eine planparallele Oberfläche zu erwarten wäre.

Film-Nr.	GT [K]	Schichtdicke $\left[\overset{\circ}{\text{Å}} \right]$	Geometrie- faktor P	Widerstand ρ [$\mu\Omega\text{cm}$] bei 293 K	ϕ [V]	CO Belegung	$ \Delta\phi_{\text{max}} $ [V]	Bemerkungen
23	550	440	1,30	3,25	4,29	+	0,54	
24	550	500	1,31	3,18	4,28	+	0,55	
25	750	510	1,30	2,49	4,28	+	0,54	
26	1 100	600	1,29	1,59	4,42	+	0,24	
27	1 100	620	1,31	1,58	4,45	+	0,21	
28	1 100	1 000	1,31	1,59	4,45	+	0,20	
29	750	500	1,29	2,48	4,29	+	0,48	
30	1 100	800	1,30	1,61	4,44	+	0,21	
31	750	400	1,29	2,49	4,29	-		Drucke $> 1 \times 10^{-6}$ Torr
32	300	-	-	-	4,16	-		Drucke $< 1 \times 10^{-9}$ Torr
	1 100	800	1,29	1,61	4,45	-		
33	1 100	850	1,29	2,86	4,25	-		MT=TT=77 K
	"	850	1,29	1,75	4,41	-		MT=77 K; TT=300 K
34	780	-	-	-	4,29	-		Mit Anordnung III
	1 200	-	-	-	4,51			Gemessen
	1 450	-	-	-	4,45			

Tab. VII: Übersicht über die untersuchten Filme im System Ag/Si (111)

Film-Nr.	Schichtdicke [Å]	Widerstand ρ [$\mu\Omega\text{cm}$] bei 293 K	ϕ [V]	CO- Referenz	$\Delta\phi_{\text{max}}$ [V]	Bemerkungen
35	1 370	2,71	4,29	+	0,49	
36	1 270	2,68	4,29	+	0,52	
37	860	2,81	4,28	+	0,47	
38	1 670	2,50	4,28	+	0,47	
39	185 Å	12,8	4,28	+	0,48	Vektorieller Photoeffekt
40	280 Å	6,56	4,29	+	0,52	Gemessen - " -
41	860 Å	2,73	4,29	+	0,51	- " -

Tab. VIII: Übersicht über die untersuchten Filme im System Ag/Glas

4.3 Messungen an Silberfilmen

Die Silberfilme wurden nach Möglichkeit unter den gleichen Bedingungen aufgedampft wie die Kupferfilme. Eine Übersicht über alle untersuchten Filme findet sich in Tab. VII und VIII. Zwei typische Fowler-Auftragungen sind in Abb. 22 dargestellt. Wieder ist in der Auftragung $\sqrt{I}$ gegen $h\nu$ der lineare Anfangsbereich deutlich zu erkennen, und wie beim Kupfer beobachtet man bei höheren Frequenzen ein deutliches Abflachen. Interessant ist, daß bei hohen $h\nu$ -Werten, die etwa 0,95 eV von der langwelligen Grenzenergie entfernt liegen, eine Unstetigkeit im Kurvenverlauf sichtbar wird. Vermutlich machen sich hier Interband-Übergänge bemerkbar, die auf Grund theoretischer Berechnungen bei ähnlichen Energien zu erwarten wären /55/.

4.3.1 Messungen im System Ag/Si(111)

Gemessen wurde mit Ausnahme des Films Nr. 34 mit Anordnung II, wobei die Schichtdicke wiederum sehr hoch gewählt wurde, um ein Aufreißen des Films mit Sicherheit auszuschließen. Wie bereits im Abschnitt 4.2.1 ausführlich beschrieben, läßt sich die Orientierung der Filmoberfläche durch unterschiedliches Glühen der Si(111)-Kristalle vor dem Bedampfen systematisch verändern. Einstündiges Glühen der Siliziumträger im UHV bei 1 100 K führt zu einer weitgehend einkristallinen Filmstruktur, während die Filme beim Aufdampfen auf die ungeglühten Träger eine polykristalline Struktur mit hochindizierten Netzebenen in der Filmoberfläche aufweisen.

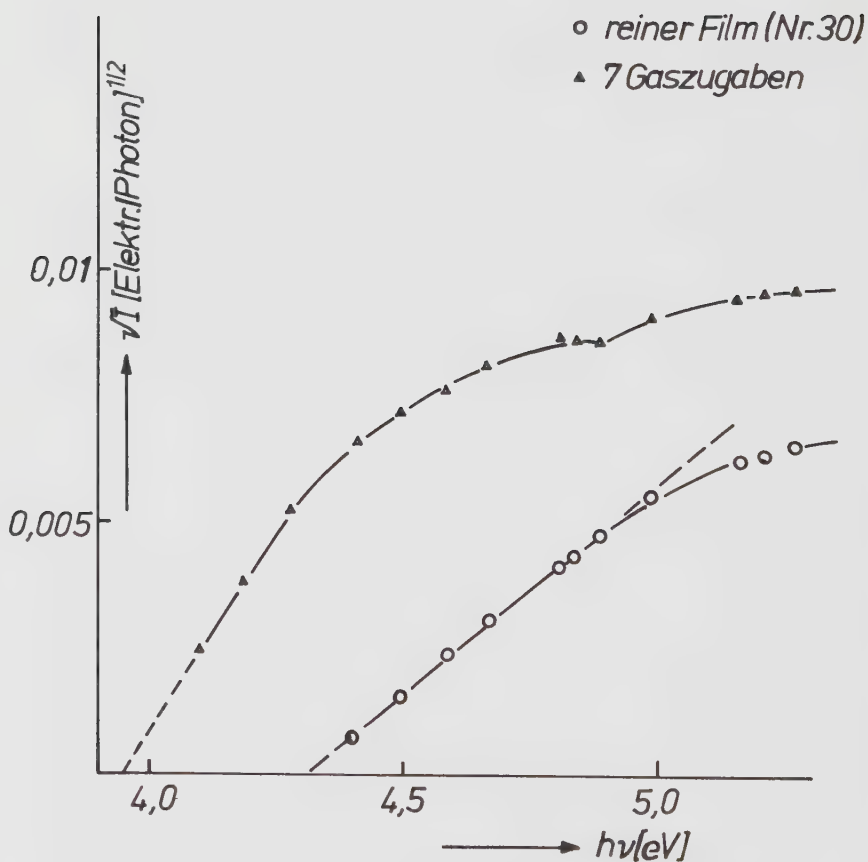


Abb.22) Fowler-Geraden für einen polykristallinen Ag-Film
(Nr.29) ohne (○) und mit CO-Belegung (△).

Zur Überprüfung der Struktur wurden einige Filme nach Beendigung der Messung und Herausnehmen des Trägers aus der Vakuumapparatur an der Atmosphäre in die Halterung eines Textur-Analysators eingesetzt und röntgenographisch untersucht*. Abb. 23 zeigt die für das Beispiel der Filme Nr. 27 (hochgeglühter Träger) und 24 (schwach geglühter Träger) erhaltenen Polfiguren. Einzelheiten über die Durchführung und Diskussion derartiger Texturanalysen findet man an anderer Stelle /56/. Man erkennt aber aus Abb. 23 unmittelbar, daß die Polfigur beim Aufdampfen auf die hochgeglühten Träger eine sechszählige Symmetrie aufweist. Die Schärfe der sechs Neben-Peaks ist noch ausgeprägter als bei entsprechenden Goldfilmen /56/, die radiale Halbwertsbreite beträgt weniger als 1° , die azimutale Halbwertsbreite etwa 3° . LEED-Untersuchungen von Geiger /14/ führten ebenfalls zu dem Ergebnis, daß einkristalline Silberfilme außergewöhnlich scharfe Beugungsreflexe liefern, die Ausrichtung der Oberfläche nach (111) ist also von der kompakter Einkristalle praktisch nicht zu unterscheiden. Beim Aufdampfen auf die schwach geglühten Träger erhält man röntgenographisch eine (111)-Fasertextur (Abb. 23b), während LEED-Reflexe nicht zu erhalten sind. Die Oberfläche ist jetzt auf Grund der polykristallinen Struktur der Filme zu stark gestört.

Der Einfluß der Glühtemperatur auf das Austrittspotential ist in Abb. 24a dargestellt. Wie beim Kupfer ergibt sich eine deutliche Zunahme des Austrittspotentials mit steigender Aus-

* Herrn Dr. W. Fischer danke ich für seine Hilfe bei den röntgenographischen Messungen.

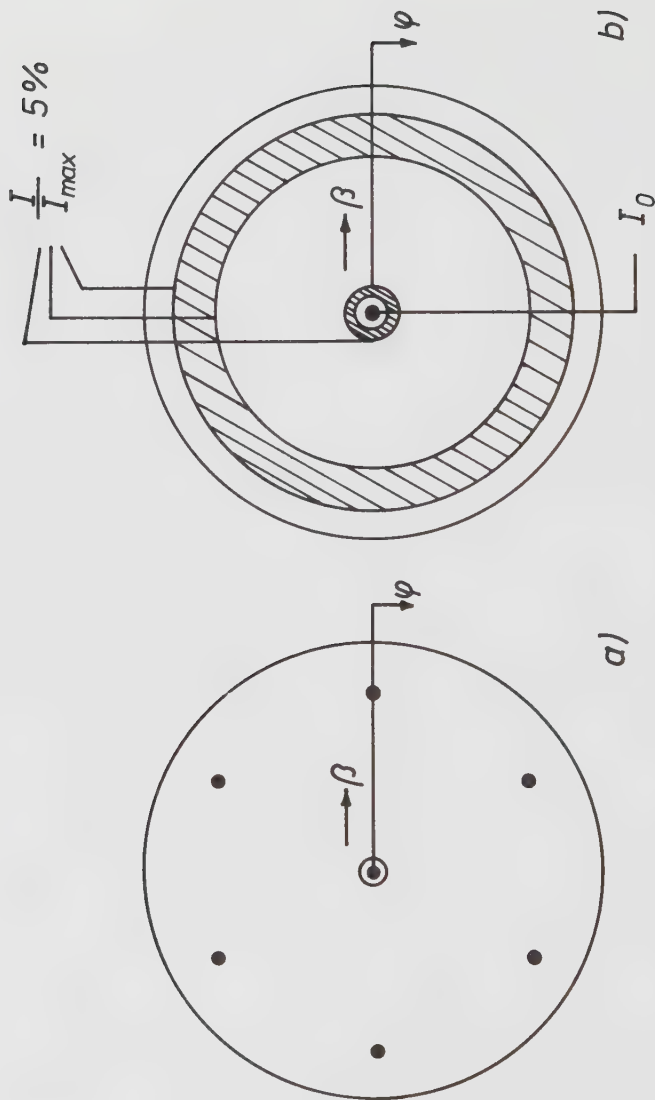


Abb.23) Polfigur für einen einkristallinen (a) und einen polykristallinen (b) Silberfilm

richtung nach (111). Die Kurve mündet für Glühtemperaturen oberhalb 1 100 K, bei denen mit einer sauerstofffreien Trägeroberfläche zu rechnen ist (vgl. Abschn. 4.2.1), in einen Sättigungswert ein.

Der Einfluß einer Vordotierung der Silizium-Einkristalle mit Silber wird durch Abb. 24b beschrieben. Die Meßwerte wurden an dem Film Nr. 34 erhalten, der zunächst auf einen bei 780 K geglühten Si-Träger aufgedampft wurde. Dabei erhielt man einen ϕ -Wert von 4,29 V. Der Siliziumkristall wurde anschließend bei ca. 1 200 K geglüht, bis optisch kein Silber mehr an der Oberfläche zu erkennen war. Ein neuer, frisch aufgedampfter Silberfilm zeigt bei Raumtemperatur einen ϕ -Wert von 4,51 V. Dieser Wert liegt höher als für undotierte hochgeglühte Träger. Offensichtlich ist also ein Teil des Silbers in den Siliziumkristall hineindiffundiert und hat die Ausrichtung des anschließend aufgedampften Films zusätzlich begünstigt. Frühere Annahmen /57/, daß das Silber bei diesen Temperaturen quantitativ von der Si-Oberfläche desorbiert, scheinen sich nicht zu bestätigen. Noch höheres Ausheizen mit nachfolgendem Silberaufdampfen führt zu einer geringen Abnahme des Austrittspotentials, so daß der ϕ -Wert jetzt dem für undotierte hochgeglühte Träger erhaltenen Wert (Abb. 24a) weitgehend entspricht.

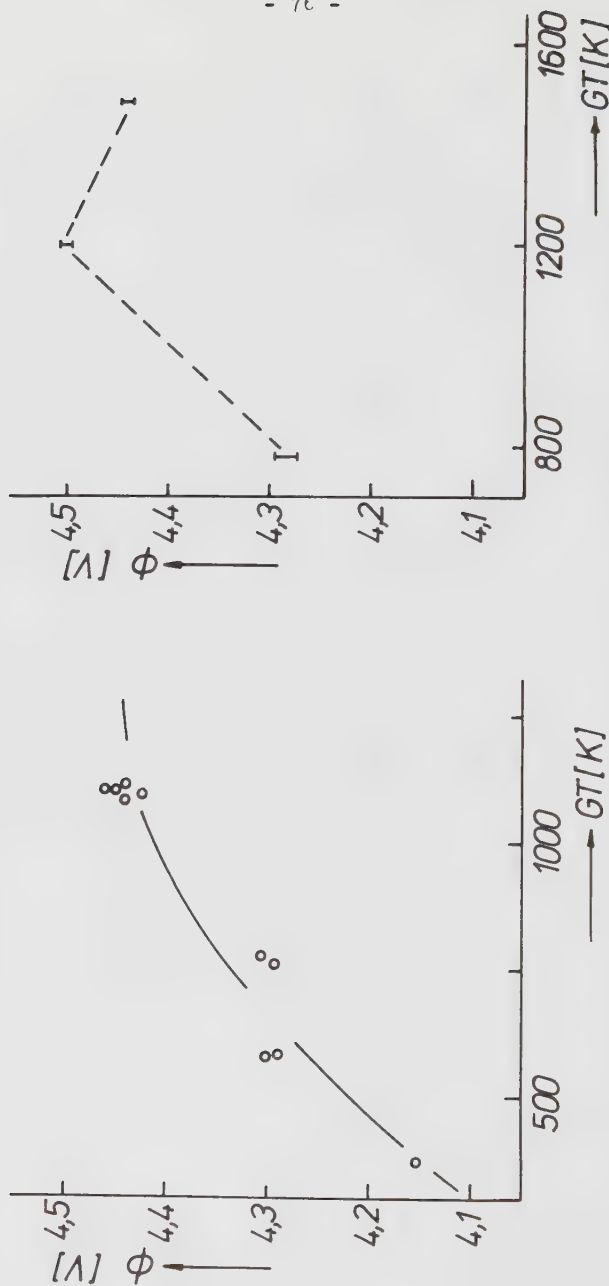


Abb. 24) Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Glühtemperatur für Ag-Filme bei Verwendung von Si(111)-Träger (a) und für den Film Nr. 34 (b).

System	Schichtdicke $\left[\overset{0}{\text{\AA}} \right]$	ϕ [v]	$\Delta\phi$ [v]	Bemerkungen	Autör
Ag/Glas	155 - 220 $\overset{0}{\text{\AA}}$	4,43	0,51	TT = 340 K	Albien /58/
"	155 - 220 $\overset{0}{\text{\AA}}$	4,24		TT = 90 K	"
Ag/Glas	-	4,35	0,71	TT = 378 K	Sachtler et al /59/
"	-	4,18	0,75	TT = 78 K	"
Ag (111)	-	-	0,3	Kein Sättigungswert	Pritchard et al /60/
Ag/Mica	1 000 - 2 000 $\overset{0}{\text{\AA}}$	4,5	-	TT $\approx$ 520 K	Eastman et al /61/

Tab. IX: Vergleich mit Literaturdaten für das System Ag/Cu

4.3.2 Messungen im System Ag/Glas

Dampft man die Silberfilme bei Raumtemperatur auf Glas auf, so ergibt sich ein ϕ -Wert von 4,28 V, der etwa dem Aufdampfen auf schwach geglühtes Si(111) entspricht. Dabei wird jetzt mit Anordnung I bei einem Lichteinfallswinkel von 70° gemessen. Eine Abhängigkeit des Austrittspotentials von der Schichtdicke ist ebenso wie im Fall des Kupfers nicht festzustellen (Abb. 25a). Der Vergleich mit Literaturdaten (Tab. IX) zeigt eine relativ gute Übereinstimmung. Von den verschiedenen Autoren werden an ähnlich hergestellten Filmen je nach Temperungsbedingungen ϕ -Werte im Bereich 4,24 - 4,43 V /58/ bzw. 4,18 - 4,35 V /59/ gefunden. Absolutmessungen an Silbereinkristallen liegen unseres Wissens nach bisher in der Literatur nicht vor.

4.3.3 CO-Adsorption

Im Gegensatz zum System Cu/CO beobachtet man bei zunehmender CO-Belegung der Silberfilme kein Minimum im Austrittspotential, sondern eine kontinuierliche Abnahme. Die Mengenkonstante bleibt weitgehend unabhängig von der Belegung, und der Widerstand durchläuft ein Maximum. Die genaue Belegungsskala wurde wie schon im Fall der Kupferfilme durch Widerstandseichung mit Hilfe von Belegungskurven gewonnen, die an Kugelzellen üblicher Bauart /24/ erhalten worden waren.

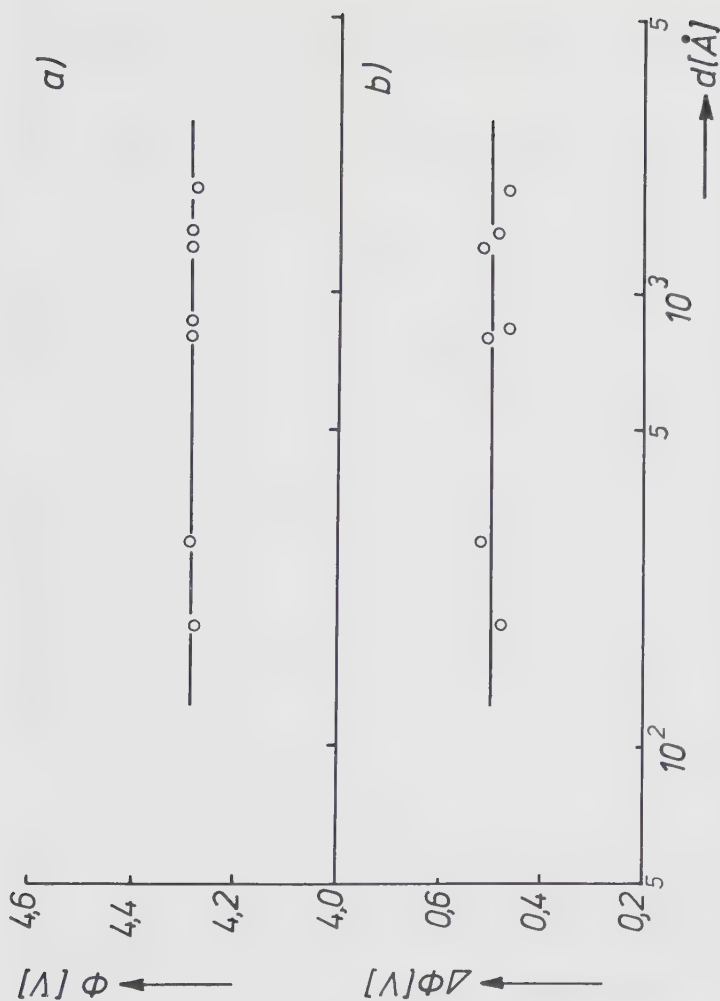


Abb. 25) Schichtdickenabhängigkeit der Austrittsarbeit reiner Ag-Filme (a) und der maximalen Änderung $\Delta\phi$ bei CO-Belegung (b).

Vergleicht man die Abb. 26 - 28, so fällt auf, daß die Belegungsabhängigkeit des Austrittspotentials bei $n \sim 1 \times 10^{15}$ Teilchen/cm² eine Stufe aufweist. Offensichtlich hat man es vor und hinter dieser Stufe mit verschiedenen Adsorptionszuständen zu tun. Da diese in der Beschreibung durch das Topping-Modell (vgl. Abschnitt 4.2.3) nicht enthalten sein können, wird im vorliegenden Fall auf eine Auswertung mit Hilfe der Gl. (4) verzichtet.

Die Stufe in den Kurven $\Delta\phi = f(n)$ ist bei dem (111)-orientierten Film (Abb. 26) nur schwach, bei den polykristallinen Filmen dagegen sehr stark ausgeprägt. Dieser Befund deutet auf eine gewisse Flächenspezifität der Adsorption hin. Im Gegensatz zum Kupfer ist hier jedoch eine Korrelation mit Literaturdaten schwierig, da im System Ag (111)/CO weder LEED-Überstrukturen zu erhalten sind /42/ noch IR-spektroskopische Messungen vorliegen. Es liegen lediglich Angaben über Messungen des Oberflächenpotentials an Ag (111)-Einkristalloberflächen vor, die in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen eine kontinuierliche Abnahme mit der Belegung aufweisen /60/. Das Gleiche gilt für die aus Adsorptionsisothermen ermittelte isostere Adsorptionswärme /60/.

Im Gegensatz zum System Cu/CO liegen im System Ag/CO die $\Delta\phi_{\max}$ -Werte für die einkristallinen Filme ($\Delta\phi \approx 0,21$ V) deutlich tiefer als für die polykristallinen Filme ($\Delta\phi \approx 0,54$ V). Dieses Verhalten ist bei Verwendung unterschiedlich geglähter Si-Träger erstaunlich gut reproduzierbar (vgl. Tab. VII). Auch bei Verwendung der Glasträger erhält man etwa den für polykristalline Filme charakteristischen Wert ($\Delta\phi \approx 0,50$ V, vgl. Tab. VIII), der mit

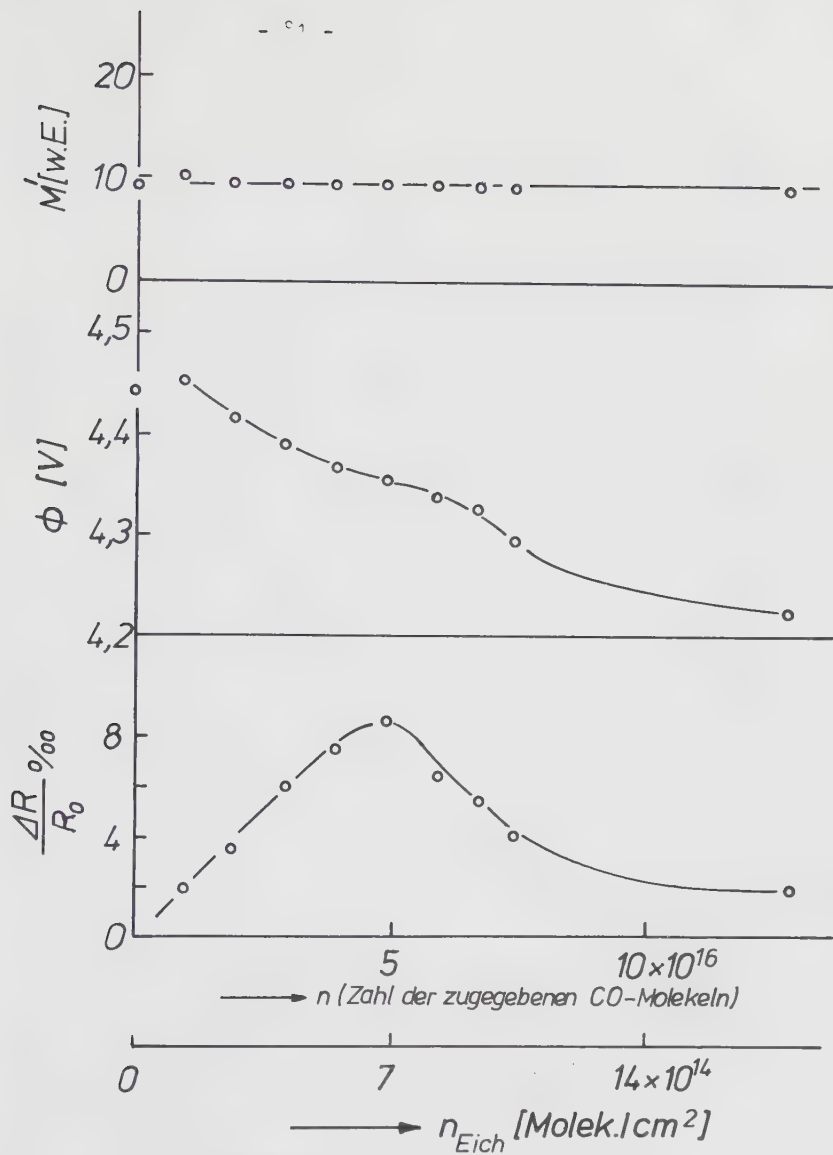


Abb.26) Einfluß der CO-Belegung auf M' , ϕ und $\Delta R/R_0$ für den Film Nr. 28, hoch gegluhter Si-Kristall.

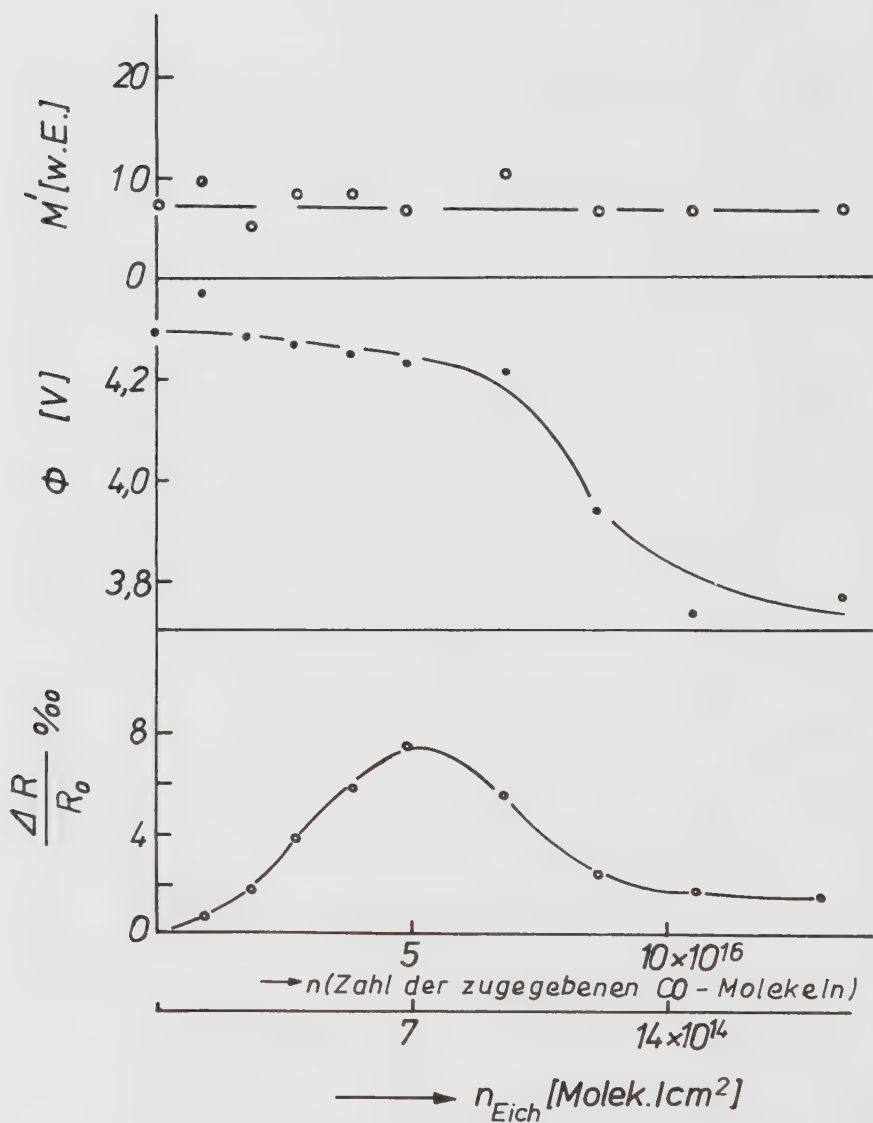


Abb.27) Einfluß der CO-Belegung auf M' , Φ und R/R_0 für den Film Nr. 24, schwach geglühter Kristall.

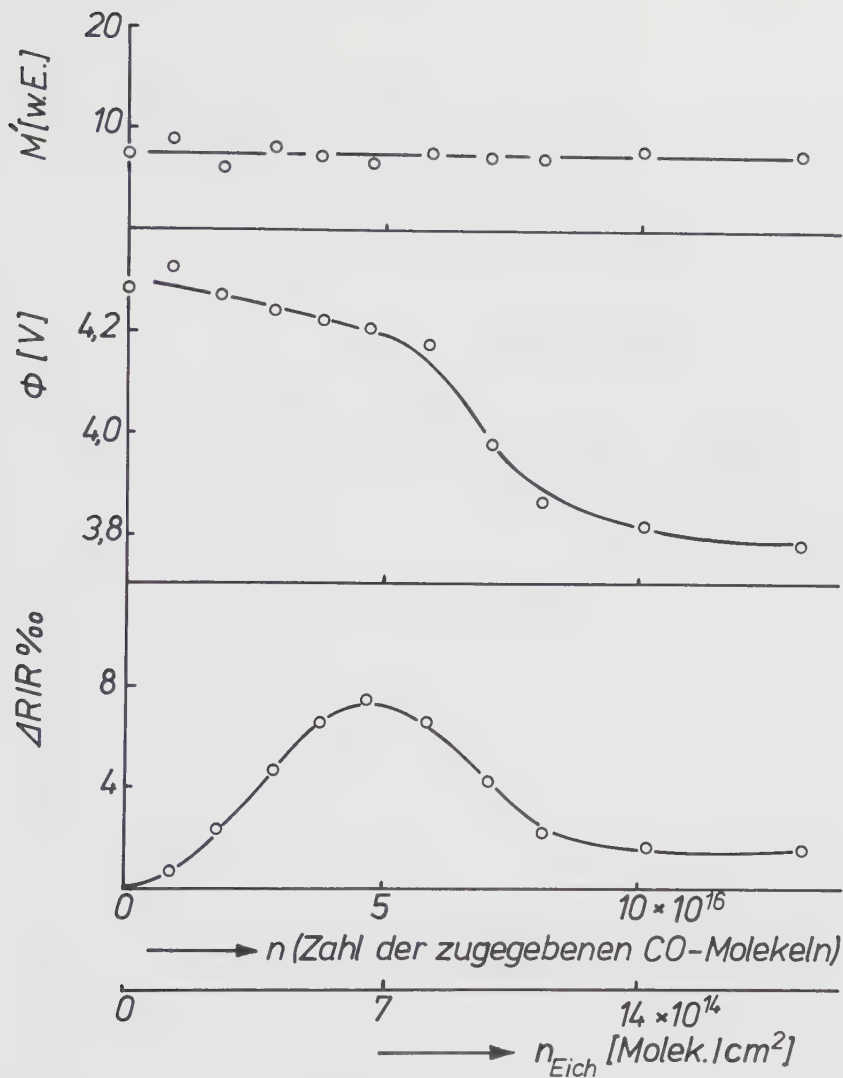


Abb. 28) Einfluß der CO-Belegung auf M' , ϕ und $\Delta R/R_0$ für den Film Nr. 40 (Glasträger).

unter ähnlichen Bedingungen von Albien /58/ erhaltenen Werten gut übereinstimmt. Eine Schichtdickenabhängigkeit ist wie im Fall des Kupfers nicht zu erkennen (Abb. 25 b).

4.3.4 Das Widerstandsverhalten

Wie man den Abb. 26 - 28 unmittelbar entnimmt, durchläuft der Filmwiderstand bei zunehmender CO-Belegung ein Maximum und fällt anschließend wieder nahezu auf den Ausgangswert zurück. Ein Einfluß der Filmstruktur ist dabei nicht festzustellen.

Ein ähnliches Verhalten wird beim System Ni/H₂ beobachtet und dort auf die Ausbildung einer legierungsähnlichen Oberflächenphase /52/ zurückgeführt. Dieser Deutung steht allerdings entgegen, daß die absolute Widerstandserhöhung im System Ag/CO nur sehr kleine Werte annimmt ($d\Delta\rho_{\max} \approx 0,06 \times 10^{-12} \Omega\text{cm}^2$ gegenüber $d\Delta\rho_{\max} \approx 0,7 \cdot 10^{-12} \Omega\text{cm}^2$ für das System Ni/H₂). Auch die Adsorptionswärme ($\Delta H_{\text{Ag/CO}} \approx 6,5 \text{ kcal/Mol /60/}$) ist deutlich kleiner als im System Ni/H₂ ($\Delta H \approx 18 \text{ kcal/Mol /1/}$). Der gemessene $d\Delta\rho_{\max}$ -Wert liegt auch wesentlich tiefer als der nach Gl. (7) für das Silber berechnete theoretische Wert ($d\Delta\rho_{\max} = 1,6 \cdot 10^{-12} \Omega\text{cm}^2$), so daß eine dem Abschnitt 4.2.4 analoge Auswertung der Maximalwerte nicht erfolgen kann.

Es bleibt darauf hinzuweisen, daß das Widerstandsmaximum für alle untersuchten Filme bei merklich kleineren Belegungen beobachtet wird als die Stufe des Austrittspotentials. Beide Effekte scheinen also auf verschiedene Ursachen zurückzuführen zu sein.

4.4 Vektorieller Photoeffekt

In älteren Arbeiten über die Photoelektronenemission wurde immer angenommen, daß die Wechselwirkung des Lichtes mit den Photoelektronen aus Gründen der Impulserhaltung innerhalb der Potentialschwelle an der Metalloberfläche erfolgt /62-64/. Nach diesen Vorstellungen sollte nur die Lichtkomponente parallel zum Feldgradienten, das heißt senkrecht zur Filmoberfläche den Photostrom hervorrufen. Erste Experimente zeigten, daß für die Senkrechtkomponente des Lichtes tatsächlich eine höhere Photoausbeute erhalten wurde /65/. Allerdings ergab sich auch bei senkrechtem Lichteinfall ein merklicher Photostrom, was wegen des vollständigen Fehlens einer Senkrechtkomponente des Lichts in diesem Fall nicht zu verstehen war. Das führte zur Annahme von Fan /66/, daß die Erzeugung der Photoelektronen auch im Metallinneren möglich ist, wobei wegen des periodischen Potentials ein Impulsaustausch mit dem Gitter erfolgen soll.

Neuere Arbeiten, die sich sehr empfindlicher Meßverfahren und weit entwickelter theoretischer Modellvorstellungen bedienen, haben zu einer weiteren Klärung geführt. So fanden Juenker et al /67/, daß der vektorielle Photoeffekt an Molybdänfilmen zu ausgeprägt ist, um mit einer üblichen Volumen Anregung oder einem einfachen Modell eines Oberflächeneffektes erklärt werden zu können. Zur Beschreibung ihrer Ergebnisse führten diese Autoren einen Parameter B ein, der angibt, in welchem Ausmaß die Senkrechtkomponente gegenüber der Parallelkomponente bevorzugt wird. Bezeichnet man die photoelektrische Ausbeute mit I und die Feldstärke des

einfallenden Lichtes mit $E_{\parallel}$ bzw. $E_{\perp}$ (Die Angabe "parallel" bzw. "senkrecht" bezieht sich hier, im Gegensatz zur üblichen Schreibweise, auf die Filmebene und nicht die Einfallsebene), so gilt /67/:

$$I = \alpha E_{\parallel}^2 + \beta E_{\perp}^2 \quad (9)$$

mit $B = \beta/\alpha$ (α und β sind empirische Konstanten), Detaillierte Modellrechnungen finden sich in den Arbeiten /4,7,8,34/. Für Kupfer und Silber liegen die Verhältnisse besonders einfach, da in erster Näherung mit dem Modell des freien Elektronengases gearbeitet werden darf, d.h. Anisotropien der optischen Konstanten nicht berücksichtigt zu werden brauchen. In diesem Fall läßt sich die Abhängigkeit der Photoelektronenausbeute von der Schwingungsebene des einfallenden Lichtes, wie sie durch die Stellung ϕ_p des Polarisators in Abb. 29 erzwungen wird, leicht angeben. Das soll im folgenden kurz erläutert werden:

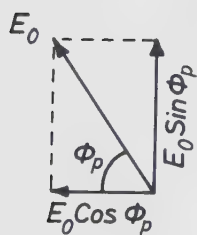
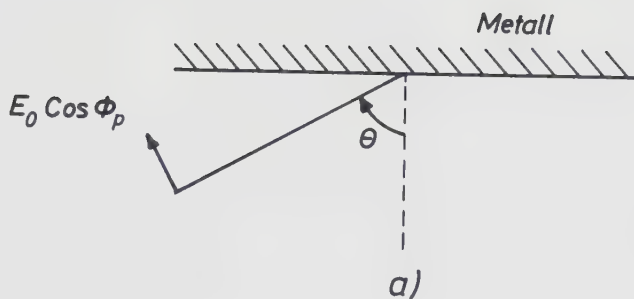
Beträgt die Amplitude des einfallenden Lichtes E_0 , so ergibt sich für die oben definierten Größen $E_{\parallel}$ bzw. $E_{\perp}$ gemäß Abb. 29 a-c

$$E_{\parallel} = E_0 \sqrt{\cos^2 \phi_p \cos^2 \theta + \sin^2 \phi_p} \quad (10)$$

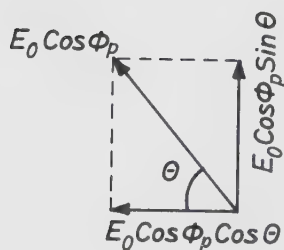
$$E_{\perp} = E_0 \cos \phi_p \sin \theta \quad (11)$$

ϕ_p bedeutet hier die Drehung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes gegenüber der Einfallsebene und θ den Einfallswinkel. Nach Gl. 9 erhält man dann für die gesamte photoelektrische Ausbeute bei der Polarisatorstellung ϕ_p

$$I(\phi_p) = \alpha E_0^2 (\cos^2 \phi_p \cos^2 \theta + \sin^2 \phi_p + B \cos^2 \phi_p \sin^2 \theta) \quad (12)$$



b)



c)

Abb.29) Verdeutlichung des Polarisationswinkels ϕ_p und des Einfallswinkels θ .

Bezieht man die Ausbeute auf den Maximalwert $\phi_p = 0$, so folgt

$$\frac{I(\phi_p)}{I_0} = \cos^2 \phi_p + \frac{\sin^2 \phi_p}{\cos^2 \theta + B \sin^2 \theta} \quad (13)$$

Aus dieser Ableitung wird deutlich, daß in Gl. 13 nur die unmittelbar auf die Filmoberfläche auftreffende Lichtintensität berücksichtigt wird. Der Unterschied in der Photoelektronenausbeute, der auf Grund der für Parallel- und Senkrechtkomponente verschiedenen Lichtabsorption und durch Anisotropien der Photon-Elektron-Wechselwirkung zu erwarten ist, wird nur durch eine einzige phänomenologische Konstante B beschrieben. Dennoch hat sich Gl. (9) in vielen Fällen bei der Deutung experimenteller Ergebnisse bewährt /34,67/. Allerdings wurde in den zitierten Arbeiten stets der Einfallswinkel θ variiert, und ϕ_p fest auf 0° oder 90° eingeregelt. Dann war es erforderlich, die θ -Abhängigkeit der Reflektionskoeffizienten mit zu messen und entsprechend zu berücksichtigen /68/. Diese Schwierigkeit entfällt, wenn man θ konstant hält und lediglich ϕ_p variiert. Gl. (13) enthält dann nur noch eine (von θ abhängige) Konstante B, die durch Vergleich mit Meßdaten sofort angegeben werden kann.

Dieser Vergleich ist für eine typische Meßkurve in Abb. 30 durchgeführt. Man erkennt, daß in dem gesamten untersuchten ϕ_p -Bereich die theoretische Kurve (durchgezogene Kurve) die Meßpunkte ausgezeichnet beschreibt. Für B erhält man den Zahlenwert $B = 6,4 \pm 0,6$. Eine Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Messungen gibt Tab. X. Die Übereinstimmung der gemessenen ϕ_p -Abhängigkeit mit der theoretischen Kurve war in allen Fällen sehr gut.

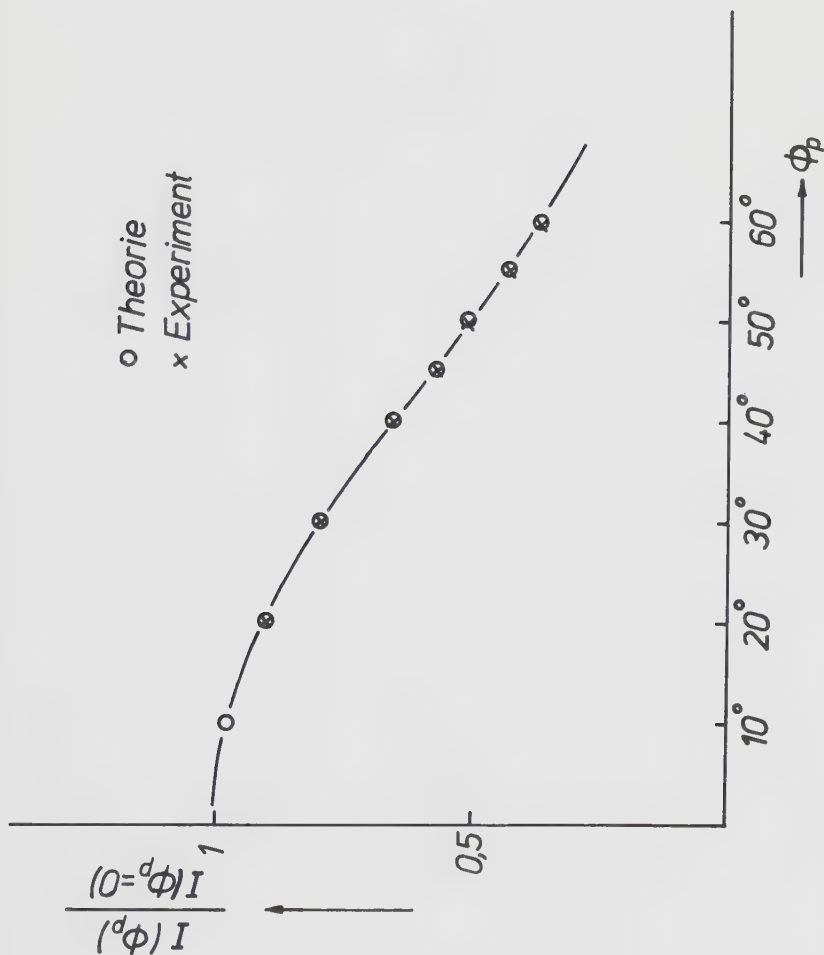


Abb.30) Auftragung zur Überprüfung der Gl.(13). Eigene Meßwerte (x) für den Film Nr.21.

Tab. X: Abhängigkeit der B-Werte von den Untersuchungsbedingungen (gemessen mit Anordnung I)

Film-Nr.	Metall	$h\nu$ [eV]	d [$\overset{\circ}{\text{A}}$]	B
21	Cu	5,28	820	6,4
20	Cu	5,28	160	5,5
21	Cu	4,82	820	6,8
20	Cu	4,82	160	3,7
41	Ag	5,28	860	6,8
39	Ag	5,28	185	5,7
41	Ag	4,82	860	6,2
39	Ag	4,82	185	4,1

Man erkennt aus Tab. X, daß die B-Werte sowohl von der Frequenz des eingestrahlteten Lichtes als auch von der Schichtdicke abhängen. Mit zunehmender Schichtdicke steigt B an und zwar für Kupfer- und Silberfilme in der gleichen Weise. In der Literatur finden sich Angaben über B nur für kompakte Metalle /13,68/, eine eingehende Deutung der Ergebnisse der Tab. X ist daher zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht möglich.

5. Zusammenfassung:

Mit Hilfe einer sehr empfindlichen Meßanordnung, die den Nachweis äußerst geringer Photoströme von 1×10^{-16} Amp gestattet, wurde das photoelektrische Verhalten reiner und mit CO belegter Kupfer- und Silberfilme untersucht. Die Filme unterschiedlicher Schichtdicke wurden auf thermisch vorbehandelte Silizium(111)Träger bzw. Glasträger aufgedampft, auf diese Weise ließen sich sowohl einkristallähnliche Filme mit sehr glatter Oberfläche als auch polykristalline Filme mit einer ausgeprägten Rauigkeit der Oberfläche herstellen. Über geeignete Kontakte konnte an den gleichen Filmen der elektrische Widerstand gemessen werden.

Bei den reinen Kupferfilmen nimmt das Austrittspotential mit abnehmender Rauigkeit der Oberfläche und Ausrichtung nach (111) zu. Erstaunlicherweise liegt jedoch der für die einkristallähnlichen Filme erhaltene Wert $\phi = 4,67$ immer noch um 0,25 V unterhalb des für kompakte Einkristalle gefundenen Wertes. Bei der CO-Adsorption bei 77 K nimmt ϕ zunächst ab und durchläuft mit zunehmender Belegung ein Minimum, dessen Lage durch die Orientierung der Unterlage praktisch nicht beeinflußt wird. Die Höhe des Minimums $|\Delta\phi_{\max}|$ nimmt jedoch mit zunehmender (111)-Ausrichtung des Kupferfilms zu, so daß näherungsweise eine Proportionalität zwischen $|\Delta\phi_{\max}|$ und ϕ nachgewiesen werden kann. Dagegen läßt sich ein Einfluß der Schichtdicke auf $\Delta\phi$ und ϕ nicht erkennen.

Der Filmwiderstand erreicht mit zunehmender Belegung einen Sättigungswert, der für die glatten Oberflächen dem nach der Fuchs-Sondheimer-Theorie berechneten Maximalwert etwa entspricht. Dies

bedeutet, daß für diese Filme die Leitungselektronen vor der Adsorption überwiegend spiegelnd, nach der Adsorption völlig diffus an der Oberfläche gestreut werden. Bei sehr rauhen Oberflächen erhält man formal negative p-Werte, was die Grenzen der Anwendbarkeit der Fuchs-Sondheimer-Theorie deutlich macht.

Bei den Silberfilmen nimmt die Austrittsarbeit ebenfalls mit der Ausrichtung der Oberfläche nach (111) zu. Bei CO-Belegung bei 77 K beobachtet man bei diesen Filmen allerdings eine kontinuierliche Abnahme ohne Minimum, deren Höhe $|\Delta\phi_{\max}|$ bei den Einkristallfilmen im Gegensatz zum Kupfer besonders klein ausfällt. Beim Übergang zu sehr rauhen Oberflächen mit hoher Indizierung bildet sich in den Kurven $\Delta\phi = f(n)$ bei etwa halber monomolekularer Belegung eine Stufe aus, die auf eine Flächenspezifität der Adsorption hindeutet. Auch hier ist keinerlei Schichtdickenabhängigkeit nachzuweisen.

Der Widerstand der Silberfilme durchläuft bei zunehmender Belegung ein Maximum, um anschließend praktisch wieder auf den Ausgangswert abzusinken. Allerdings ist die maximale Widerstandserhöhung im Vergleich zum System Cu/CO sehr gering.

Mit Hilfe einer speziellen Meßanordnung wurde weiterhin der Einfluß der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes auf den photoelektrischen Effekt studiert. Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, daß für die Auslösung der Photoelektronen die Senkrechtkomponente des einfallenden Lichtes besonders wirksam ist. Das Ausmaß dieser Bevorzugung der Senkrechtkomponente hängt allerdings noch von der Frequenz des eingestrahnten Lichtes und von der Schichtdicke ab.

Lebenslauf:

- 5.7.1947 geboren in Muradnagar (Indien) als Sohn des Ingenieurs Brijeshwer Dayal und seiner Ehefrau Jhalak geb. Srivastava.
- 1952 - 1962 Besuch der "High School".
- 1962 Abschlußexamen in Muradnagar.
- 1962 - 1964 Besuch des "Intermediate College"
- 1964 Abschlußexamen in Modinagar.
- 1964 - 1966 Besuch der Hochschule in Modinagar und Erwerb des Grades: "Bachelor of Science" der Agra Universität.
- 1966 - 1968 Besuch der Hochschule in Modinagar und Erlangung des Grades: "Master of Science" der Universität Meerut.
- 1969 - 1972 Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent im "National Physical Laboratory", Neu Delhi.
- ab 1972 Stipendiat des DAAD in der Bundesrepublik.
- Okt. 1972 Immatrikulation an der Universität Erlangen-Nürnberg und Beginn einer wissenschaftlichen Arbeit im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Wißmann zwecks Zulassung zur Promotion.
- Juli 1974 Ablegen einer Wissenstandsprüfung zwecks Zulassung zur Promotion an der Universität Erlangen-Nürnberg.
- ab Mai 1974 Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Wißmann.

Offsetdruckerei HÖGL, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109, Tel. 22990